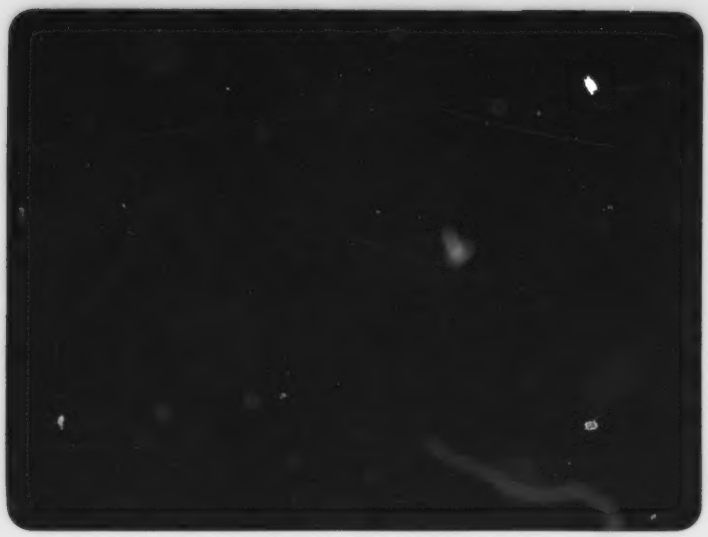
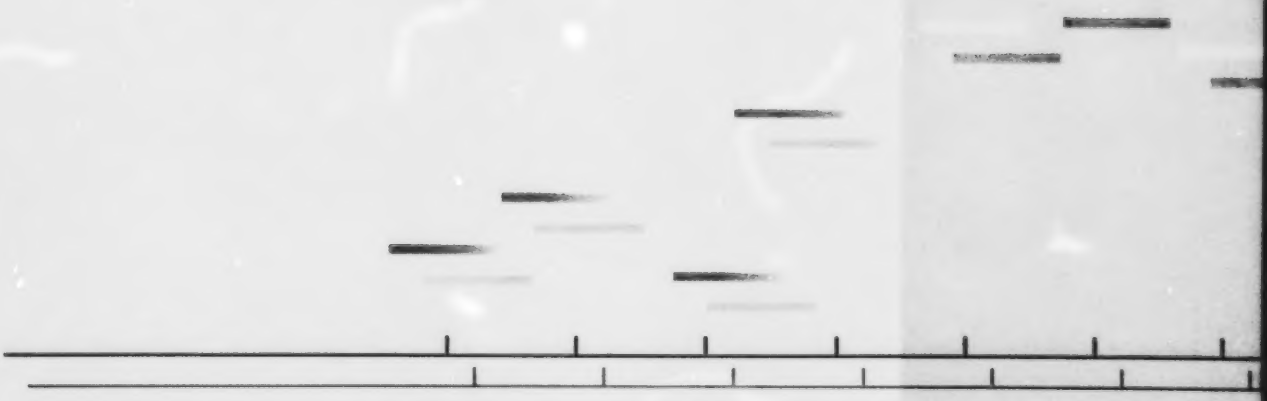
C.D.T.
Centre de développement technologique





ÉCOLE
POLYTECHNIQUE

-- **RAPPORT FINAL** --

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'AMÉLIORATION DE LA TÉNACITÉ DES CÉRAMIQUES À BASE DE ZIRCONE

préparé pour:

CONSEIL NATIONAL DE RECHERCHE DU CANADA
Bureau d'aide aux projets de recherche
Édifice M-58, Salle E-106
Ottawa (Ontario) K1A 0R6

novembre 1988 PROJET CDT P1012

C.D.T. ÉCOLE POLYTECHNIQUE

PROJET CDT P1012

— **RAPPORT FINAL** —

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'AMÉLIORATION DE LA TÉNACITÉ DES CÉRAMIQUES À BASE DE ZIRCONE

préparé pour:

CONSEIL NATIONAL DE RECHERCHE DU CANADA
Bureau d'aide aux projets de recherche
Édifice M-58, Salle E-106
Ottawa (Ontario) K1A 0R6

par:

Michel Rigaud, ing. et Richard Langlois, ing.
Département de génie métallurgique
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

soumis par:

LE CENTRE DE DÉVELOPPEMENT TECHNOLOGIQUE
DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL
Campus de l'Université de Montréal
Case postale 6079, Succursale A
Montréal (Québec) H3C 3A7

8 novembre 1988

Michel Rigaud, D.Sc.A., Ing.
Directeur de projet

TABLE DES MATIÈRES

		Page
I.	BUT DU PRÉSENT RAPPORT	1
II.	RAPPEL DES OBJECTIFS DE L'ÉTUDE	1
III.	ÉTAPES DU PROJET	2
IV.	CADRE DU PROJET	2
V.	ENVERGURE DU TRAVAIL EFFECTUÉ	4
VI.	DESCRIPTION DES MATÉRIAUX D'ORIGINE	7
	6.1 Matériau A	7
	6.2 Matériau B	10
	6.3 Matériau C	13
	6.4 Matériau E	13
	6.5 Matériau F	17
	6.6 Matériaux S et H	18
VII.	RÉSULTATS DES ANALYSES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	20
	7.1 Matériaux E et F	20
	7.2 Matériaux S et H	23
	7.3 Matériaux A, B et C	30
VIII.	LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES MATÉRIAUX	32
	8.1 Matériaux E et F	32
	8.2 Matériaux S et H	38
	8.3 Matériaux A, B et C	53
IX.	CHOCS THERMIQUES	56
	9.1 Matériaux A, B et C	56
	9.2 Matériaux E et F	62
	9.3 Matériaux S et H	66
	9.4 Vue d'ensemble	67

TABLE DES MATIÈRES (suite)

		Page
X.	PRESSAGE ISOSTATIQUE À CHAUD DU MATÉRIAU C	71
XI.	SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS	75
	11.1 Traitements thermiques et phases présentes	75
	11.2 Propriétés mécaniques	76
	11.3 Résistance au choc thermique	77
	11.4 Pressage isostatique à chaud	79
XII.	RÉFÉRENCES	80

* * * * *

I. BUT DU PRÉSENT RAPPORT

Ceci constitue le rapport final couvrant le projet P1012 dans son ensemble, depuis les débuts des travaux, en Mars 1985. Ce travail a été accompli à 100% comme prévu, mais avec un délai de 12 mois.

Les objectifs visés ont été atteints. Suite à ces travaux il est maintenant possible de préciser sous quelles conditions il est souhaitable de préchauffer les buses réfractaires à base de zircone partiellement stabilisée à la magnésie, utilisée pour la coulée continue des billettos d'aciers, dans des aciéries (comme celles de Sidbec-Dosco à Contrecoeur ou d'Ivaco à l'Orgnal, entre autres).

En effet la conclusion forte qui ressort de ce travail est qu'il est possible d'améliorer la ténacité et la résistance au choc thermique de telles buses, en augmentant, à l'aide d'un traitement thermique bien choisi, le pourcentage de phase monoelinique préalablement au choc thermique à subir. Un traitement de 4 heures à 1100°C s'est avéré adéquat. À une température supérieure l'effet devient néfaste, à une température inférieure la durée du traitement serait à prolonger de beaucoup.

II. RAPPEL DES OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

Les objectifs fixés depuis le début étaient les suivants.

Étudier l'influence de divers traitements thermiques sur l'amélioration de la ténacité et de la résistance aux chocs thermiques des céramiques à base de zircone, partiellement stabilisée à la magnésie.

Développer une expertise dans la caractérisation de matériaux utilisables en sidérurgie pour les busettes de coulée continue et les plaques de buse-tiroir.

III. ÉTAPES SU PROJET

Selon la programmation envisagée dès le début, le projet s'est articulé sur trois aspects:

- des essais mécaniques pour mesurer, entre autres, la résistance à la rupture des échantillons sélectionnés de ZrO_2-MgO, partiellement stabilisés;
- des essais de chocs thermiques "durs";
- des essais de traitements thermiques antérieurs aux chocs.

Le projet s'est déroulé selon l'échéancier prévu, de Mars 1985 à Février 1987. Le présent rapport reprend l'ensemble des résultats qui ont été signalés dans les 11 rapports précédents.

IV. CADRE DU PROJET

Les réfractaires à base de zircone ont été développés récemment dans le but de rencontrer les nouvelles exigences des technologies d'aciérage, en particulier pour les buses-tiroirs et les busettes, dans les poches de coulée et les paniers (réf. 1). La zircone pure possède une très grande résistance chimique contre la corrosion par les aciers et les scories ainsi qu'une très bonne résistance à l'érosion. Par contre, elle possède une faible résistance aux chocs thermiques pour les applications en aciérage.

Il est bien connu que la zircone ne peut être utilisée sous forme monoclinique (stable à la température ambiante jusqu'à 1170°C) à cause du changement de volume qui accompagne la transformation de la phase quadratique à la phase monoclinique. Pour éviter ce changement de volume nuisible, il faut ajouter des quantités appropriées d'oxydes tels MgO, CaO ou Y_2O_3 pour stabiliser complètement ou partiellement la phase cubique, stable à haute température. Dans la zircone partiellement stabilisée (PSZ), on retrouve les phases cubique et quadratique, cette dernière pouvant se transformer à la symétrie monoclinique au refroidissement. Il est aussi bien connu que les phases présentes, leur quantité, leur taille et leur distribution ont une grande influence sur les propriétés thermomécaniques des matériaux, en particulier leur résistance au choc thermique.

L'amélioration de la ténacité par transformation de phases (transformation toughening) des céramiques contenant de la zircone est maintenant bien documentée (réfs 2-6). Le caractère martensitique de la transformation quadratique-monoclinique qui se produit au sein de la phase quadratique est établi. De plus, l'existence de la transformation de phases et de la microfissuration induites par le champ de contraintes, agissant comme mécanismes d'augmentation de la ténacité, a été démontrée.

C'est dans cette optique que le présent travail a été entrepris, avec pour but de comparer la résistance mécanique et thermique de trois matériaux réfractaires et de deux céramiques à résistance élevée disponibles commercialement ainsi que dans les laboratoires de la Société Gocham, au Maine (U.S.A.).

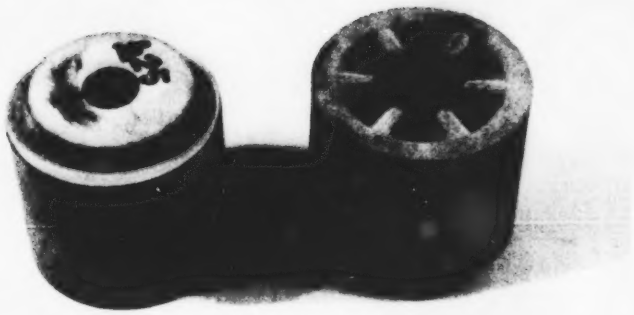
V. ENVERGURE DU TRAVAIL EFFECTUÉ

Les huit matériaux étudiés, tels que décrits au tableau 1, sont tous de zircone partiellement stabilisée à la magnésie (Mg-PSZ). A, B et C sont des réfractaires utilisés actuellement comme busettes de paniers pour la coulée continue des aciers.

Les matériaux E et F sont des céramiques commerciales à résistance élevée, contenant une proportion significative de précipités quadratiques et utilisées dans d'autres applications industrielles comme les filières d'extrusion, par exemple.

Les matériaux S et H ont été synthétisés à notre demande. La contrainte de rupture, la ténacité et l'énergie de rupture ont été mesurées en flexion 3 points, sur des éprouvettes entaillées pour les 2 derniers paramètres. Les éprouvettes ont été usinées sous forme de barreaux de dimensions 5 mm x 5 mm x 50 mm et chargées avec un écartement des appuis de 38 mm. Pour les mesures d'énergie et de ténacité, les entailles ont été introduites à l'aide d'une lame diamantée de 150 µm d'épaisseur à des profondeurs variant de 0,4 à 0,7 fois la hauteur du barreau. Avant les essais, les éprouvettes ont été traitées à environ 1000°C pendant 15 minutes pour relaxer les contraintes de surface causées par l'usinage. Pour les essais de flexion sur éprouvettes entaillée, la vitesse de descente de la traverse était de 0,05 mm/min.

Les échantillons pour l'essai de choc thermique étaient aussi des barreaux de 5 mm x 5 mm x 50 mm. Dans le cas des réfractaires, les barreaux ont été découpés dans la partie périphérique des busettes, la grande dimension dans la direction de l'axe du cylindre (fig. 1). Les barreaux de céramiques ont été prélevés dans des plaques rectangulaires.



625

Fig. 1: Photographie d'une busette de coulée continue.

Les éprouvettes, initialement à la température ambiante, ont été exposées à une flamme (Linde FG-2) dans le montage représenté à la fig. 2, qui permet d'atténuer le chauffage sur 2 éprouvettes si désiré. La température de surface des éprouvettes dépassait 1500°C après les 30s de la période de chauffage. Elles étaient ensuite refroidies dans l'air ambiant pendant 10 min. Des éprouvettes de chaque matériau ont subi 1 et 5 cycles thermiques, après quoi la contrainte de rupture résiduelle a été mesurée.

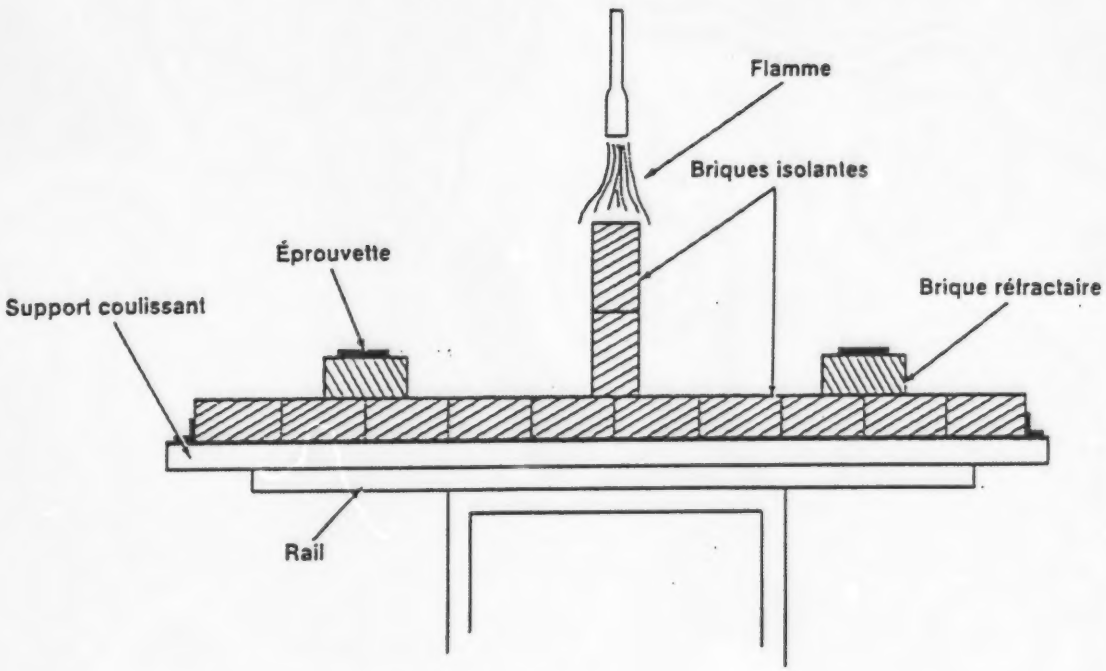


Fig. 2: Schéma du montage utilisé pour les essais de choc thermique.

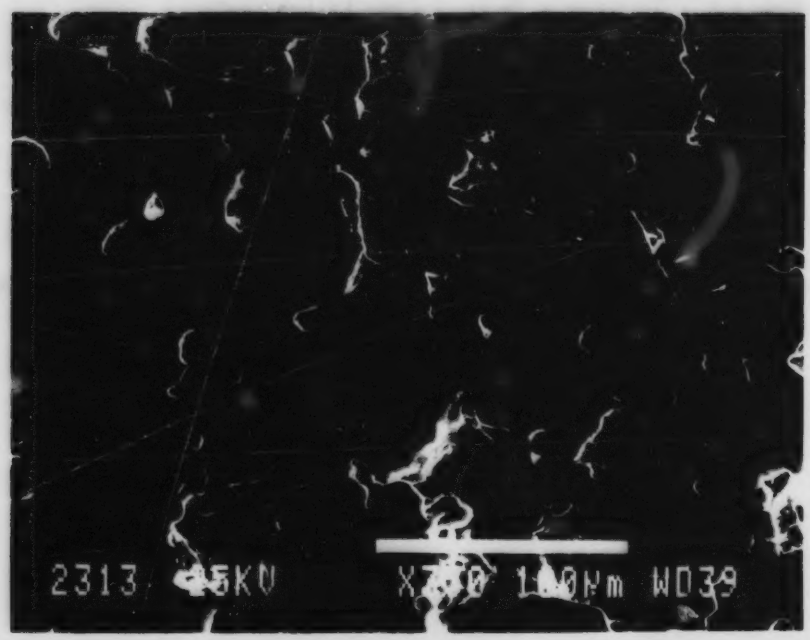
VI. DESCRIPTION DES MATÉRIAUX D'ORIGINE

6.1 Matériaux A

Il s'agit d'un réfractaire à porosité importante et à microstructure hétérogène, comme en témoigne la figure 6.1. À part une distribution granulométrique relativement étendue, les grains semblent tous de même nature. Cependant, une attaque chimique (acide fluorhydrique) révèle que certains d'entre eux possèdent une matrice cubique contenant des précipités lenticulaires monocliniques alors que d'autres, totalement monocliniques, ne sont pas affectés par le traitement.

Ces différences sont aussi observables par l'analyse spectrale (EDS) dont le résultat est l'absence de Mg dans les grains lisses alors que le pic de cet élément est présent dans les autres grains. Ceci est conforme au fait que la solubilité de la magnésie est très faible dans la zircone monoclinique. Généralement, les grains les plus petits sont monocliniques. On note aussi la présence d'une phase intergranulaire bien visible et assez abondante, très riche en magnésium et en silicium; elle est seule à contenir le calcium présent (figure 6.2).

a)



b)

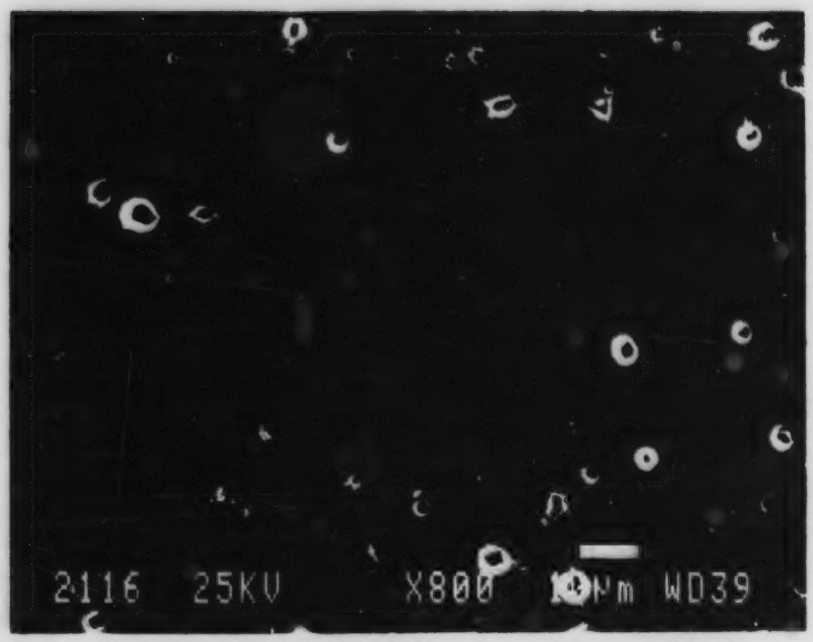


Figure 6.1 - Photographies du matériau A (sections polies).
a) aspect général
b) l'attaque chimique révèle des grains de natures différentes: matrice cubique avec précipités monocliniques à gauche, zircone monoclinique à droite.

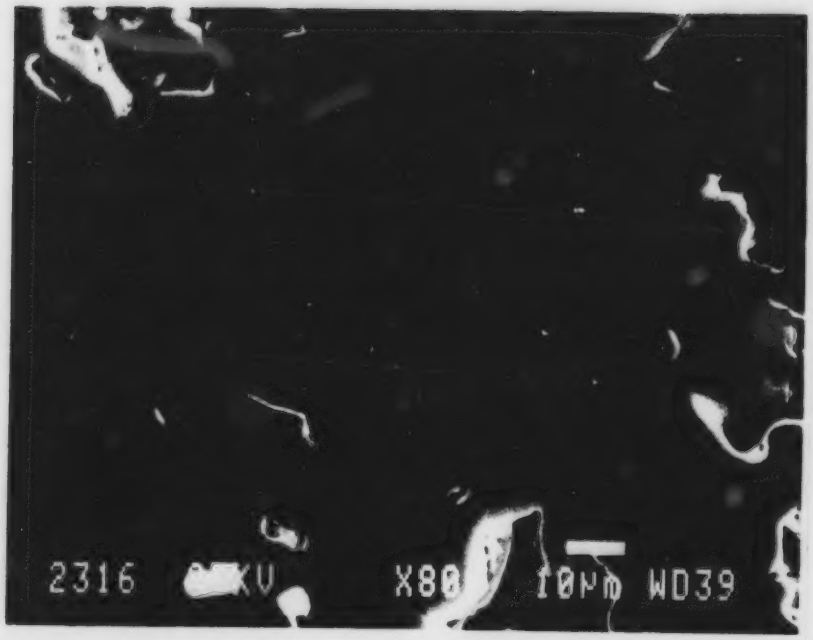


Figure 6.2 - Photo du matériau A montrant la phase intergranulaire (sombre) riche en silicium et en magnésium.

6.2 Matériau B

Bien qu'étant lui aussi relativement poreux, B possède une structure (figure 6.3-a) qui apparaît comme étant plus continue et plus régulière que dans le cas du matériau A. D'ailleurs, on n'y observe pas, ou très rarement, de grains bien distincts de l'ensemble. Encore une fois les grains semblent homogènes et il est nécessaire de procéder à une attaque chimique pour révéler plus de détails. On constate alors, comme pour A, la présence de régions monocliniques et de plages cubiques, identifiables par les précipités monocliniques qu'elles contiennent. La figure 6.4-a illustre une telle plage. Une phase vitreuse est aussi apparente, mais en quantité beaucoup plus faible que dans le cas précédent (par exemple, figure 6.3-a partie centrale à gauche). Elle est constituée principalement des oxydes de magnésium et de silicium.

Compte tenu de la microstructure observée, la taille des grains est difficile à évaluer mais une valeur moyenne d'environ 20 µm peut s'appliquer aux deux types de régions observées. Bien sûr, il arrive que certaines hétérogénéités soient présentes, comme dans le cas de la très grande région monoclinique au centre de la figure 6.4-b, mais il s'agit d'exceptions.

a)

b)

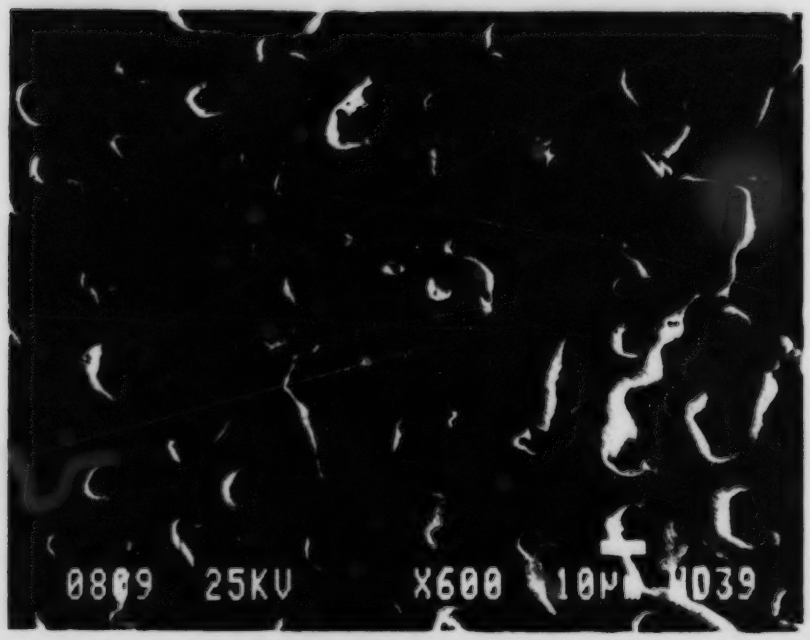
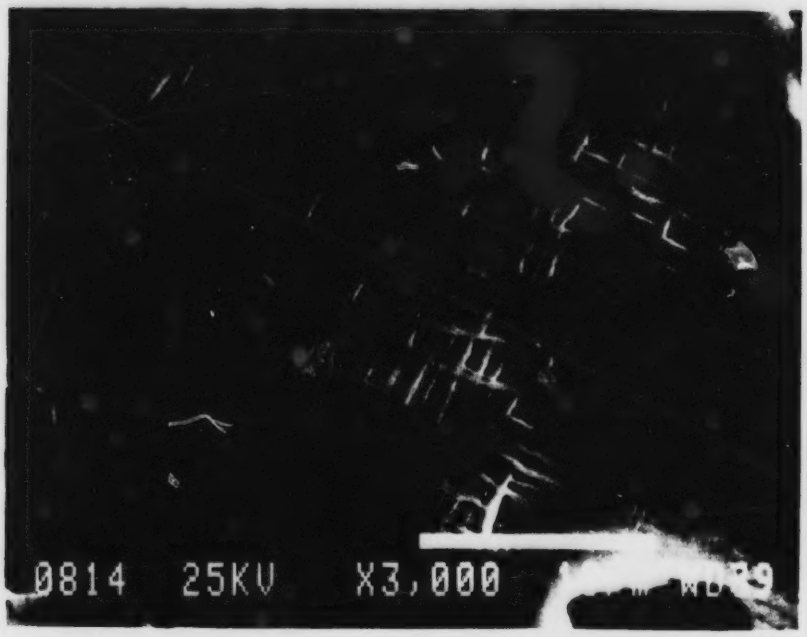


Figure 6.3 - Photos montrant l'aspect du matériau B, a) tel que poli, b) après une attaque chimique; les régions sombres et lisses sont monocliniques alors que les autres sont des grains cubiques contenant des précipités monocliniques.

a)



b)

Figure 6.4 - Matériau B, a) agrandissement d'une plage cubique contenant des précipités monocliniques; b) la région centrale sombre est un très gros grain de structure monoclinique.

6.3 Matériau C

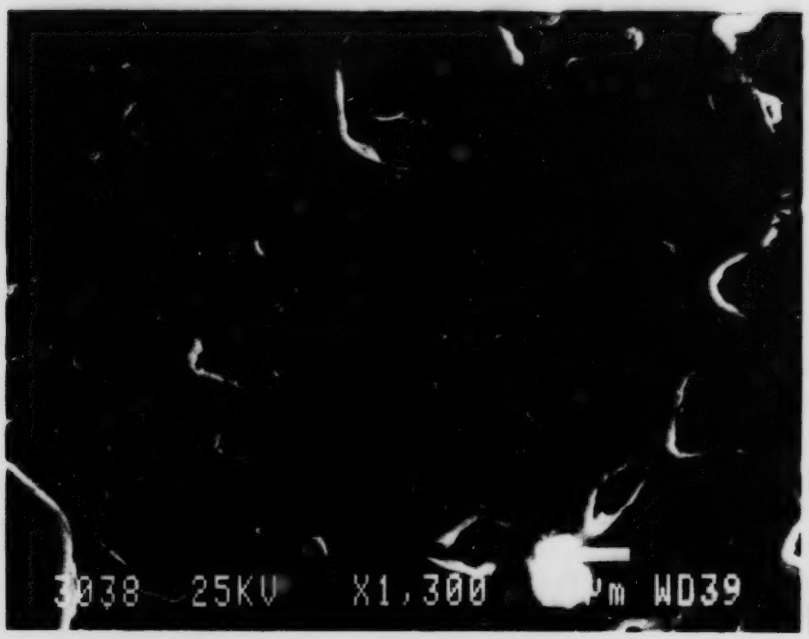
D'aspect général semblable au matériau B, le matériau C (figure 6.5-a) contient cependant une phase intergranulaire plus abondante qui se retrouve souvent sous forme d'étendues sombres de dimensions importantes, riches en magnésie et en silice (figure 6.5-b).

6.4 Matériau E

Comme on peut le constater à la figure 6.6, ce matériau est beaucoup plus dense que les précédents et une attaque révélant les joints de grains nous montre que la porosité est intergranulaire et intragranulaire.

Les grains sont une matrice de zircone cubique contenant de fins précipités quadratiques lenticulaires qui sont très difficiles à observer en raison de leur petitesse (la plus grande dimension est de l'ordre du dixième de micron, figure 6.7-a). Ainsi seuls de gros précipités (tout probablement de structure monoclinique) ayant subi une croissance exagérée sont facilement visibles, comme le montre la figure 6.7-b. La phase intergranulaire présente contient de la magnésie et de la silice.

a)



b)

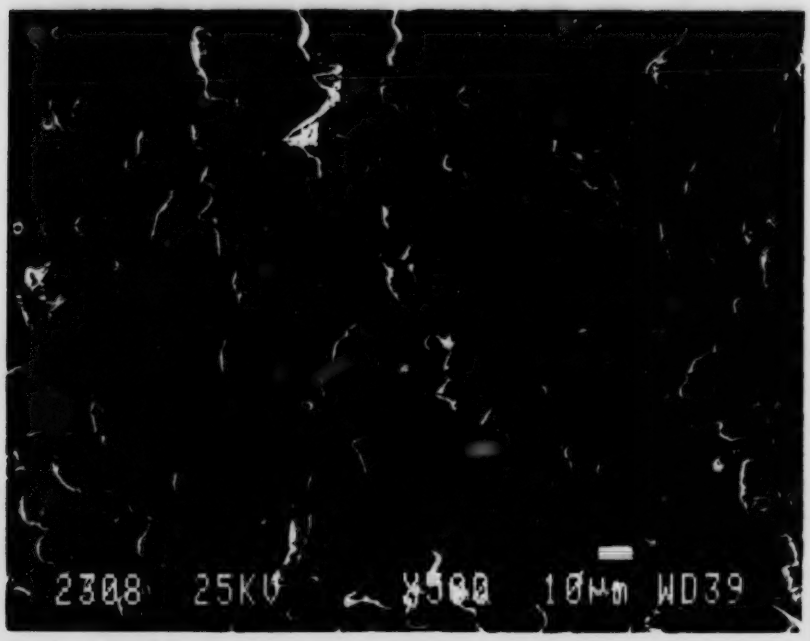
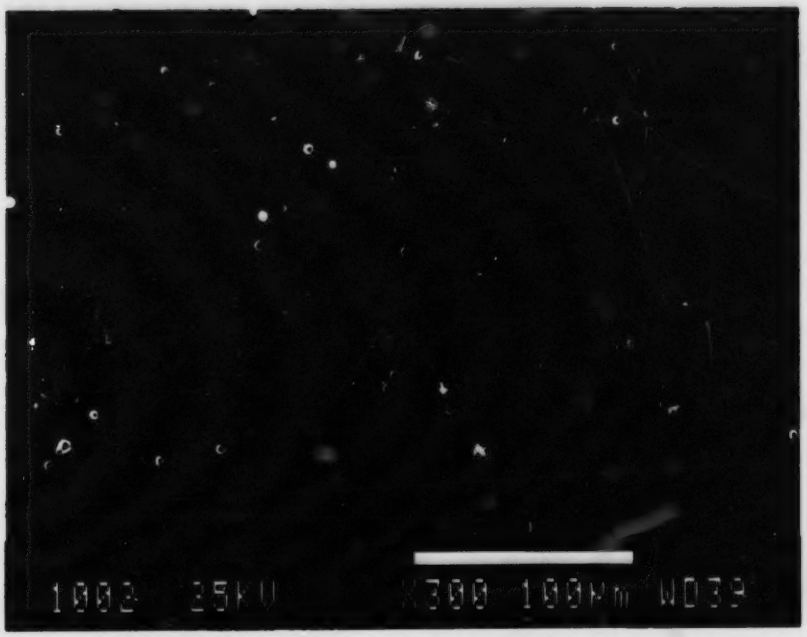


Figure 6.5 - Matériau C, a) aspect général; l'allure est semblable à celle de B. b) photo montrant des amas sombres de phase intergranulaire.

a)



b)

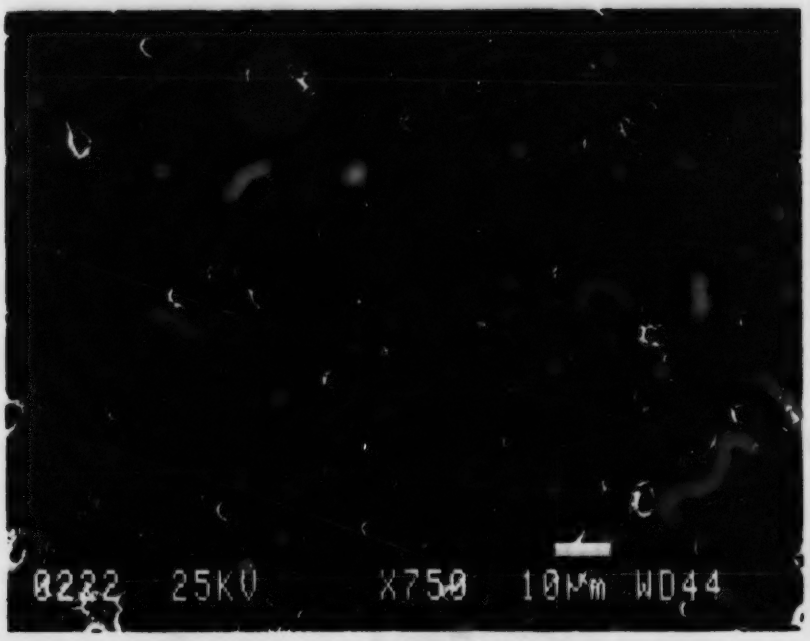


Figure 6.6 - a) photo montrant l'aspect du matériau E. La porosité est beaucoup plus faible que dans les cas précédents et les pores sont fermés.
b) l'attaque chimique révèle les joints de grains et l'emplacement de la porosité.

a)

b)

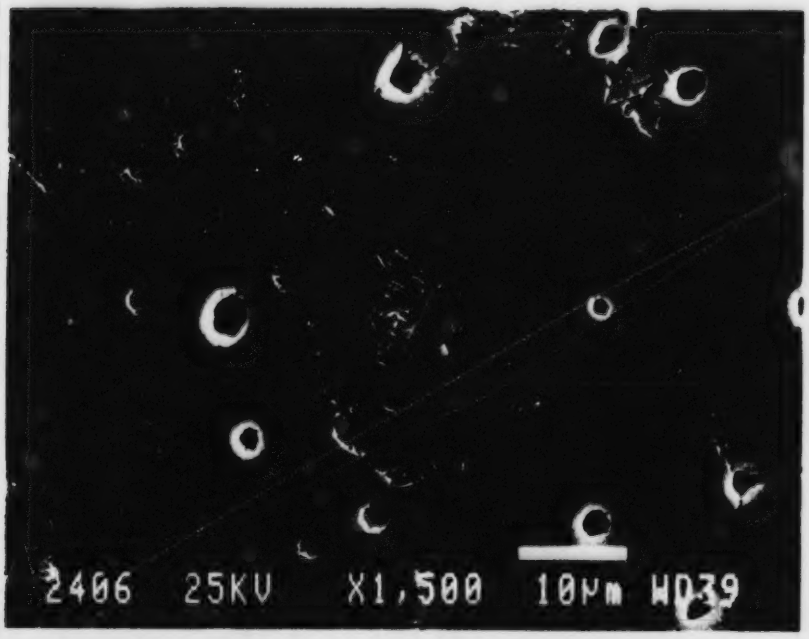


Figure 6.7 - a) les fins précipités quadratiques de E sont difficiles à observer. Leur plus grande dimension est de l'ordre du dixième de micron.
b) certains gros précipités (probablement monocliniques) sont facilement visibles.

6.5 Matériau F

D'aspect général, le matériau F est tout à fait semblable à E. Une attaque chimique montre cependant qu'ils diffèrent au niveau des joints de grains. Ceux-ci s'avèrent en effet décorés dans F d'une bande de faible largeur, qui n'est autre que le produit de décomposition eutectoïde (figure 6.8). D'après les informations disponibles sur ces matériaux, leur élaboration est identique sauf que E subit un traitement thermique subséquent dans la région cubique-quadratique dans le but de faire croître les précipités à une taille optimale alors que F est traité à 1100°C, température à laquelle se produisent certaines transformations (section 3.1.1.2) dont la décomposition eutectoïde, s'initiant aux joints de grains et résultant en une zone de zircone monoclinique et de magnésie. La phase $Mg_2Zr_5O_{12}$ qui se forme à l'interface précipités quadratiques/matrice cubique et qui est tout probablement présente n'est malheureusement pas observable par les techniques mises en oeuvre. Pour F comme pour E, la taille des grains est voisine de 50 µm.

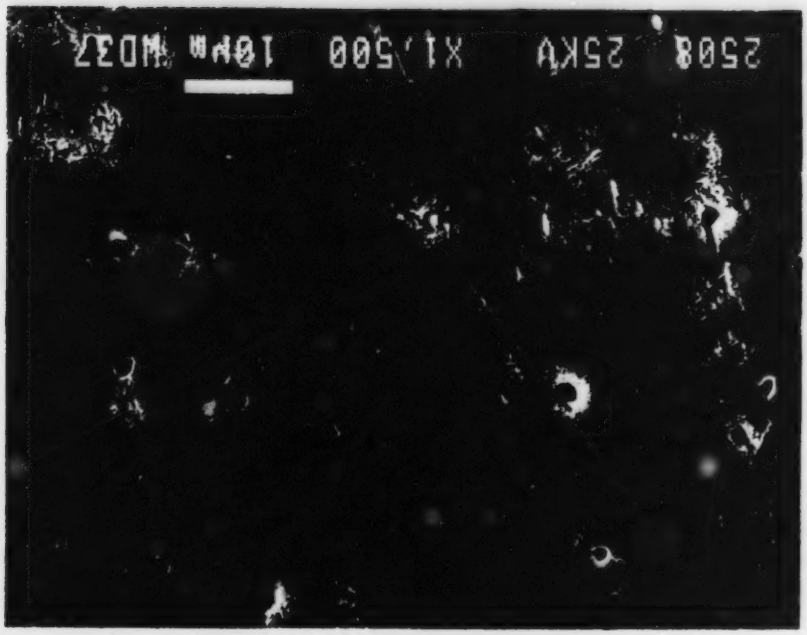
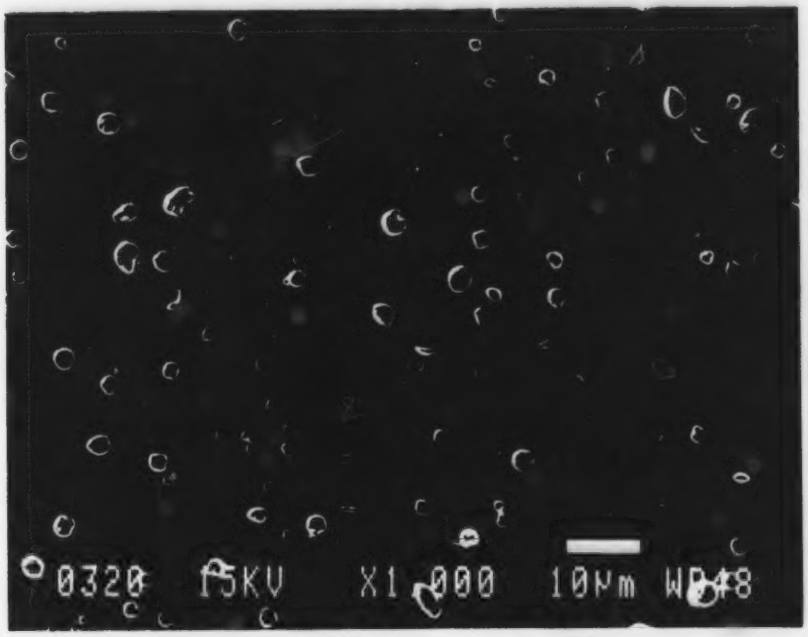


Figure 6.8 - Aspect du matériau F d'origine. Une bande de zircone monoclinique, produit de la décomposition eutectoïde, est visible le long des joints.

6.6 Matériaux S et H

Les matériaux S et H sont tels que refroidis à partir de 1750°C. S a été simplement fritté à cette température alors que H a subi un traitement de pressage isostatique à chaud. La figure 6.9 montre clairement la porosité moins abondante pour H que pour S. Dans les 2 cas (quoique plus facilement pour S dans cette figure) on remarque la présence d'une bordure aux joints de grains, probablement le résultat de la décomposition eutectoïde qui a pu s'initier lors du refroisissement relativement lent. La taille moyenne des grains du matériau S, d'environ 30 µm est plus faible que celle de H, 50 µm.

a)



b)

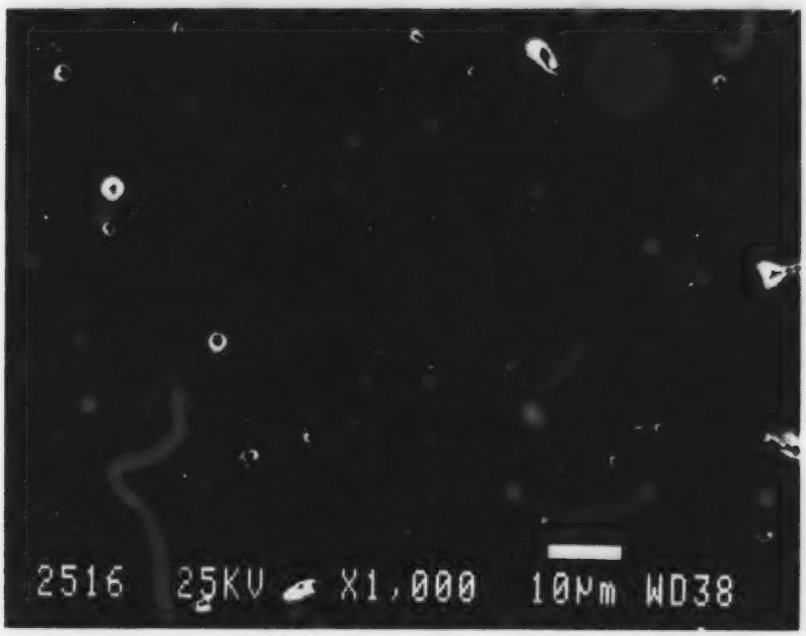


Figure 6.9 - a) matériau S d'origine; b) matériau H d'origine.

VII. RÉSULTATS DES ANALYSES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

L'ensemble des résultats obtenus concernant la teneur en phase monoclinique des matériaux apparaît au tableau 7.1. Considérons d'abord les matériaux E et F.

TABLEAU 7.1 - Pourcentage de phase monoclinique mesuré par diffraction des rayons X sur des surfaces polies de l'ensemble des matériaux.

	ORIGINAL	TRAITEMENT THERMIQUE					
		1100°C			1450°C		
		2 h	4 h	8 h	2 h	4 h	8 h
A	65,2		80,0			68,6	
B	81,5		91,9			68,0	
C	91,6		98,7			72,4	
E	7,2		13,4			9,0	
F	13,7		19,8			8,3	
H	2,4	22,2	46,3	69,6	26,3	44,4	44,2
S	3,3	23,0	67,5	78,8	14,6	37,3	42,6

7.1 Matériaux E et F

Comme mentionné précédemment, ils diffèrent dans leur constitution d'origine en ce que E a subi un traitement thermique (section 3.1.1) à ≈ 1420°C alors que F a été vieilli à 1100°C. Le traitement dans le champ cubique-quadratique du matériau E occasionne essentiellement une croissance des précipités quadratiques qui, s'ils atteignent leur taille critique, se transformeront à la structure monoclinique au refroidissement. Le contenu monoclinique de 7,2% du matériau d'origine est associé à la fraction de précipités transformés. Le traitement à

1100°C qu'a subi F entraîne des modifications telles la décomposition eutectoïde qui produit de la zircone monoclinique décorant les joints de grains (figure 6.8) ainsi que la formation de fines particules monocliniques dans les précipités quadratiques, qui peuvent entraîner la transformation de certains de ceux-ci au refroidissement, même si leur croissance est essentiellement nulle à cette température. Ce matériau contient plus de phase monoclinique que E, soit 13,7%. Lorsque nous traitons par la suite ces matériaux à 1100°C les changements ci-dessus amènent une augmentation du pourcentage monoclinique, à 13,4 et 19,8 pour E et F respectivement (figure 7.1). Notons que ceci correspond à un accroissement identique pour ces deux matériaux (13,4 - 7,2 = 6,2 pour E et 19,8 - 13,7 = 6,1 pour F).

Le traitement de 4 h à 1450°C imposé au matériau E a augmenté la quantité de phase monoclinique, mais de façon moindre que le traitement à 1100°C. Dans le cas de F, le traitement à 1450°C a abaissé la teneur en phase monoclinique, ce qui peut sembler contradictoire mais s'explique par le fait qu'à cette température, bien qu'il y ait croissance et déstabilisation d'une partie des précipités quadratiques, ce qui augmente le % monoclinique, il y a aussi disparition (en partie du moins) de la région monoclinique antérieurement développée aux joints de grains (figure 7.2), processus dont le résultat est un abaissement du % monoclinique supérieur à l'accroissement provoqué par la déstabilisation des précipités. D'où la réduction de la quantité de phase monoclinique par rapport au matériau d'origine. La figure 7.3 montre les précipités dans le matériau E après 4 heures à 1450°C.

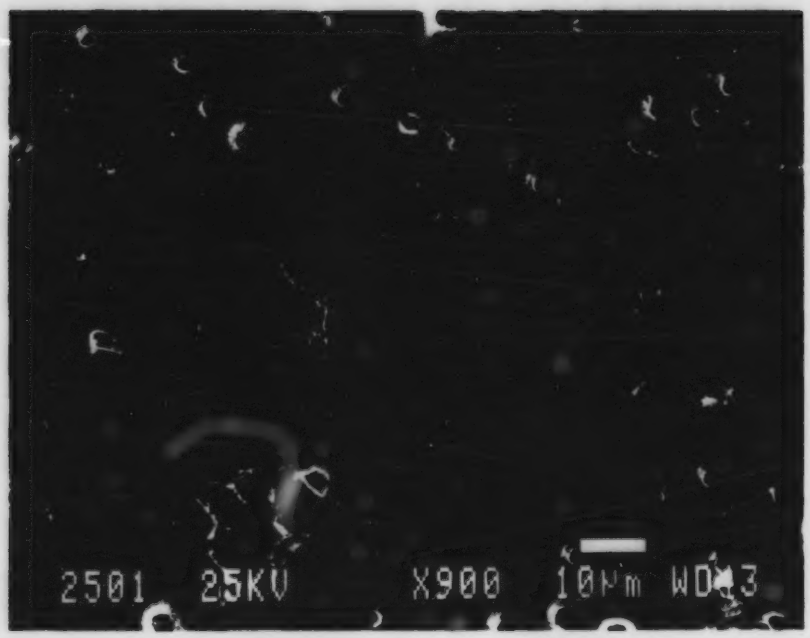


Figure 7.1 - Matériau E traité 4 heures à 1100°C. On remarque l'apparition aux joints de grains d'une zone de zircone monoclinique provenant de la décomposition eutectoïde se déroulant à cette température. Une telle zone n'est pas visible dans le matériau d'origine (figure 6.6-b).

7.2 Matériaux S et H

La faible quantité de phase monoclinique présente dans les matériaux S et H d'origine s'est développée lors de leur refroisissement à partir de la température d'élaboration. Les traitements thermiques subséquents ont amené des transformations dont l'ampleur apparaît plus importante que pour les matériaux E et F. Concernant les traitements à 1100°C, S et H présentent un comportement semblable, c'est-à-dire que la quantité de phase monoclinique augmente avec le temps de maintien, quoique plus rapidement pour S que pour H. Après 4 heures, l'augmentation de phase monoclinique pour S et H par rapport à l'état d'origine est sensiblement supérieure à E et F. L'évolution de la décomposition eutectoïde est d'ailleurs clairement visible à la figure 7.4.

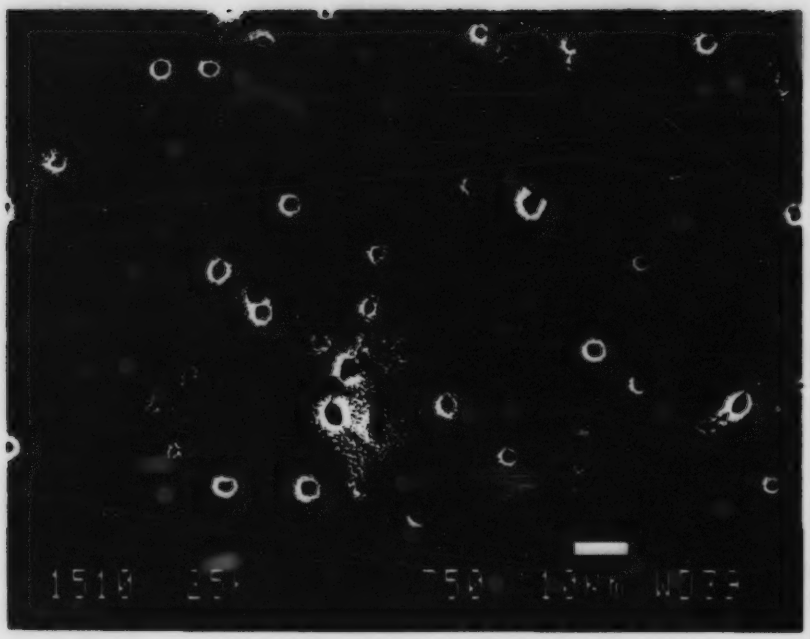


Figure 7.2 - Matériau F traité 4 heures à 1450°C. La phase de décomposition décorant les joints de grains et visible dans le matériau d'origine (figure 6.8) a disparu en grande partie par ce vieillissement dans la région cubique-quadratique.

a)

Figure 7.3 - a), b), c) Photos de grossissement croissant, d'une section polie du matériau E ayant subi un traitement thermique de 4 heures à 1450°C et montrant clairement les précipités.

b)

c)

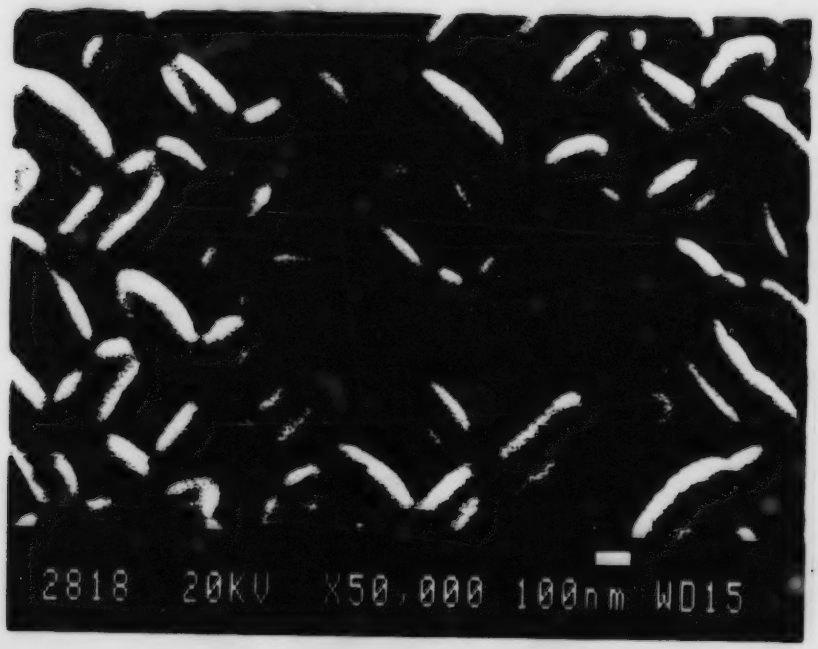


Figure 7.3 - (suite)

a)

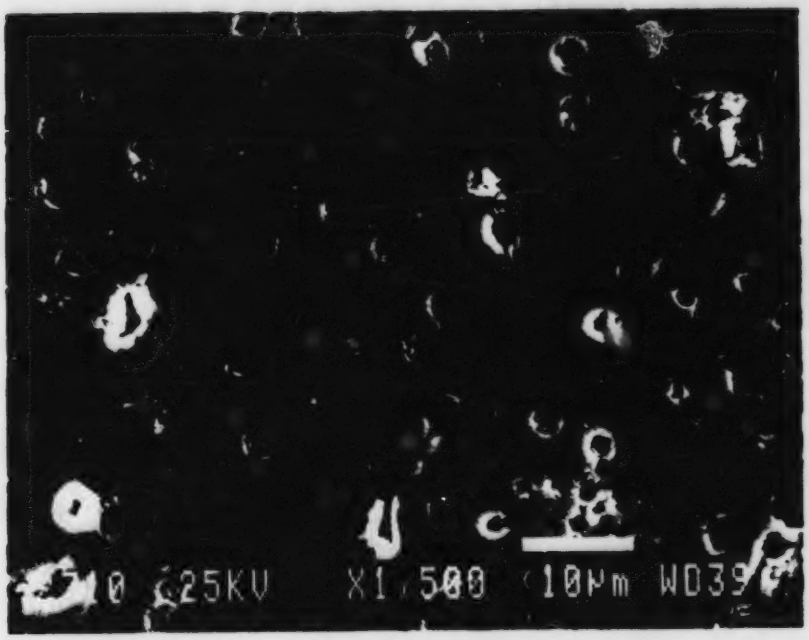
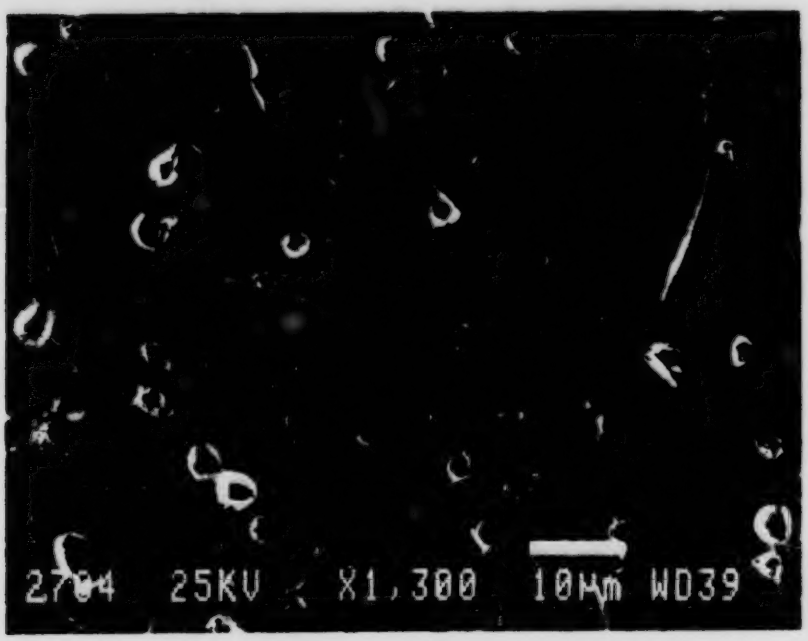


Figure 7.4 - a), b), c) Photos montrant la progression de la réaction de décomposition eutectoïde initiée aux joints de grains dans le matériau S traité à 1100°C pour des durée, respectivement de 2 h, 4 h et 8 h.

b)



c)

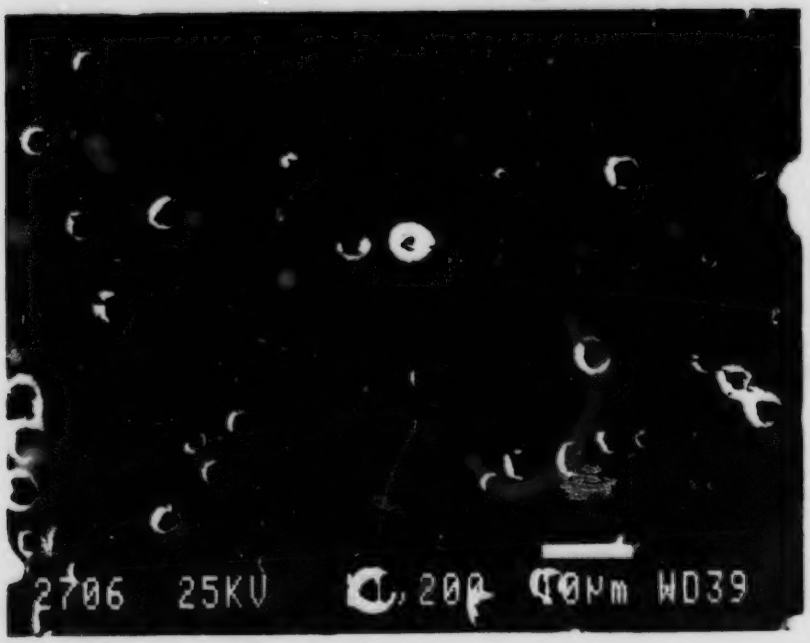


Figure 7.4 - (suite)

Le vieillissement à 1450°C entraîne aussi une augmentation rapide du % de phase monoclinique, qui atteint sa valeur maximale après 4 heures dans le cas du matériau H et est près de celle-ci pour S. La cinétique de croissance des précipités est donc plus rapide pour ces matériaux que pour E et F. La quantité limite de phase monoclinique observée s'explique à l'aide du diagramme de phases (figure 3.1). En effet, l'application de la règle des bras de levier dans la région cubique-quadratique à 1450°C pour la composition molaire en MgO de 8,6% (3% poids) montre que le pourcentage de phase quadratique formée est d'environ 40. Si tous les précipités se transforment à la symétrie monoclinique au refroidissement, ce qui est vraisemblablement le cas, on retrouve alors un pourcentage égal de cette phase, comme dans les cas présents.

Les raisons de ces évolutions rapides aux deux températures de vieillissement, comparativement à E et F, sont difficiles à préciser. Concernant le traitement à 1100°C, il a été montré (section 2.2.6) que l'addition de SrO jouait un rôle bénéfique en retardant la décomposition qui s'initie aux joints de grains. Drennan et Hannink [224] illustrent ceci par la microstructure de deux matériaux, dont l'un contient 0,25% de SrO, vieillis 32 heures à 1100°C. La décomposition, résultant en une zone de zircone monoclinique bordant les joints de grains, est beaucoup moins avancée dans le cas du matériau contenant SrO. Cependant, le matériau qui n'en contient pas présente un aspect semblable, après 32 heures, à S et H après 4 à 8 heures. Ainsi, S et H semblent évoluer plus rapidement que d'autres Mg-PSZ, comme E et F, dont le taux de décomposition relativement faible n'est pas assuré par la présence de SrO. De plus, lors du traitement à 1450°C, la croissance des précipités, entraînant éventuellement leur déstabilisation, est

plus rapide pour S et H que pour E et F. Ces comportements seraient-ils associés à la nature des poudres utilisées (bien que du point de vue "impuretés", S et H soient semblables à E et F) ou au frittage en atmosphère d'azote subi par S et H, leur conférant une coloration sombre qui se pert par réoxydation (elle est presqu'éliminée suite au traitement de relaxation de 15 min. à 1050°C après usinage et totalement éliminée après les traitements thermiques à 1100°C et 1450°C)? Des investigations plus poussées seraient nécessaires pour répondre à ces questions.

7.3 Matériaux A, B et C

Les matériaux B et C ont un comportement semblable; un vieillissement à 1100°C entraîne une augmentation de la quantité de phase monoclinique. Cependant, le processus de décomposition responsable de cette modification ne semble pas s'initier aux joints de grains, comme dans le cas des céramiques précédentes. On n'observe pas, en effet, de bordures bien définies dans ces matériaux. Ceci peut être attribuable soit à la difficulté de reconnaître une telle zone dans une structure où la séparation entre les deux types de grains (ou de surface) n'est pas toujours claire, soit à la possibilité d'une décomposition en volume et non pas confinée d'un développement à partir des joints (ou des pores). Quoi qu'il en soit, cette décomposition se produit de façon à peu près certaine car dans de tels matériaux, à cette température de vieillissement, c'est le seul processus pouvant rendre compte de l'augmentation de phase monoclinique.

Lors du traitement thermique à 1450°C, la quantité de phase monoclinique diminue, comme ce fut précédemment le cas du matériau F, pour atteindre une valeur inférieure à celle du matériau d'origine. Ce qui se produit alors est sans doute la formation de zircone cubique par entrée en solution solide de magnésie dans la phase monoclinique, d'où une diminution assez importante de la quantité de celle-ci.

Le cas du matériau A est plus délicat. Le traitement à 1100°C apporte, comme prévu, une augmentation de la teneur en phase monoclinique et les mêmes commentaires que ceux s'appliquant à B et C sont valides ici. Par contre, la conséquence du vieillissement à 1450°C est une légère augmentation de phase monoclinique. Le mécanisme par lequel une telle situation survient normalement est la transformation à la symétrie monoclinique, lors du refroidissement, des précipités quadratiques ayant subi une croissance trop importante lors du vieillissement. Mais ce processus est à exclure ici étant donné la taille d'origine importante des précipités, qui sont vraisemblablement alors de structure monoclinique. De plus, la disparition d'une partie de cette dernière par formation de phase cubique, comme pour B et C, était attendue. Ainsi, les résultats obtenus conduisent à la formation de l'hypothèse selon laquelle, à cette température, la phase intergranulaire, riche en silice et omniprésente dans la structure, aurait tendance non seulement à conserver la magnésie qu'elle contient mais aussi à en favoriser la sortie de la zircone stabilisée (section 2.2.6), entraînant la transformation d'une partie de celle-ci, ce qui expliquerait l'augmentation (pour autant qu'elle soit jugée significative) de la phase monoclinique.

VIII. LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES MATÉRIAUX

8.1 Matériaux E et F

Les matériaux E et F, disponibles commercialement, sont optimisés dans leur état d'origine par les traitements déjà discutés. Ainsi, tout traitement thermique subséquent ayant une action sur la stabilité des précipités quadratiques, responsables des propriétés mécaniques élevées, tendra à modifier celles-ci. E possède une contrainte de rupture supérieure à F (tableau 8.1) et le vieillissement à 1100°C initie la décomposition eutectoïde aux joints de grains tout en déstabilisant progressivement les précipités quadratiques par les mécanismes opérant à cette température. L'effet est cependant très faible, la durée étant vraisemblablement trop courte pour être plus néfaste. Le matériau F subit une baisse un peu plus importante, pour les mêmes raisons; le vieillissement à 1100°C poursuit les modifications causées par son traitement antérieur et responsable de sa condition d'origine.

La croissance des précipités quadratiques, lors d'un vieillissement à 1450°C, au-delà de la taille responsable des propriétés maximales entraîne une baisse plus ou moins proportionnelle à la durée du traitement [75,266]. Ici, après 4 h, la contrainte de rupture a chuté d'environ 25%.

Tableau 8.1 - Contrainte de rupture moyenne (MPa) avec écart type pour les matériaux A, B, C, E et F dans les 3 états étudiés (la durée du traitement thermique est de 4 heures).

MATÉRIAU	ÉTAT ORIGINAL	TRAITEMENT THERMIQUE	
		1100°C	1450°C
A	26,4 ± 2,2	25,7 ± 3,1	21,5 ± 2,6
B	120,3 ± 8,2	118,7 ± 8,8	87,0 ± 6,9
C	82,1 ± 5,6	87,2 ± 2,9	64,4 ± 2,3
E	656,2 ± 20,5	640,6 ± 13,9	488,1 ± 26,1
F	572,5 ± 28,0	528,4 ± 21,5	451,1 ± 34,1

La ténacité des matériaux d'origine et vieillis apparaît aux figures 8.1 et 8.2. Dans son état original, F a un comportement du type courbe R, c'est-à-dire que la ténacité augmente lors de la propagation de la fissure. E ne semble pas démontrer ce comportement. Les effets mesurés correspondent bien à ceux rapportés pour des matériaux semblables [338]. Le traitement à la température subeutectoïde est donc plus efficace pour augmenter la ténacité. Bien que la fissuration soit surtout transgranulaire (figure 8.3), la phase aux joints entraîne la bifurcation et la déviation de la fissure, ces phénomènes contribuant à la ténacité mesurée.

Il est cependant intéressant de noter que le matériau E d'origine, traité dans la région cubique-quadratique pour optimiser la taille des précipités aurait dû, en accord avec les prédictions théoriques (section 1.2.1) démontrer une augmentation de la ténacité avec l'avancée de la fissure. Or, nous n'avons pas mesuré un tel phénomène. On pourrait bien sur être tenté d'en rejeter la faute sur la façon quelque peu grossière utilisée pour mesurer le déplacement de l'éprouvette lors de l'essai (déplacement de la traverse). Mais Swain [321]

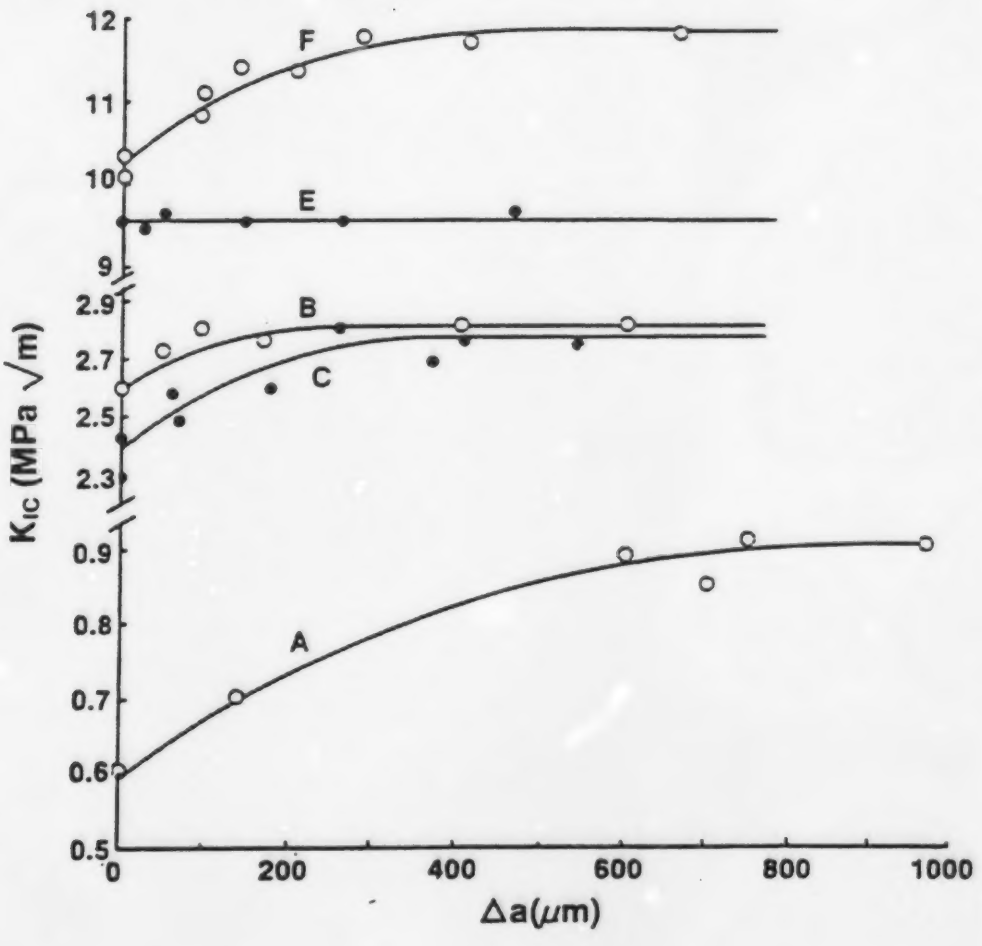


Figure 8.1 - Évolution de la ténacité en fonction de l'avancée de la fissure pour les matériaux A, B, C, E et F d'origine.

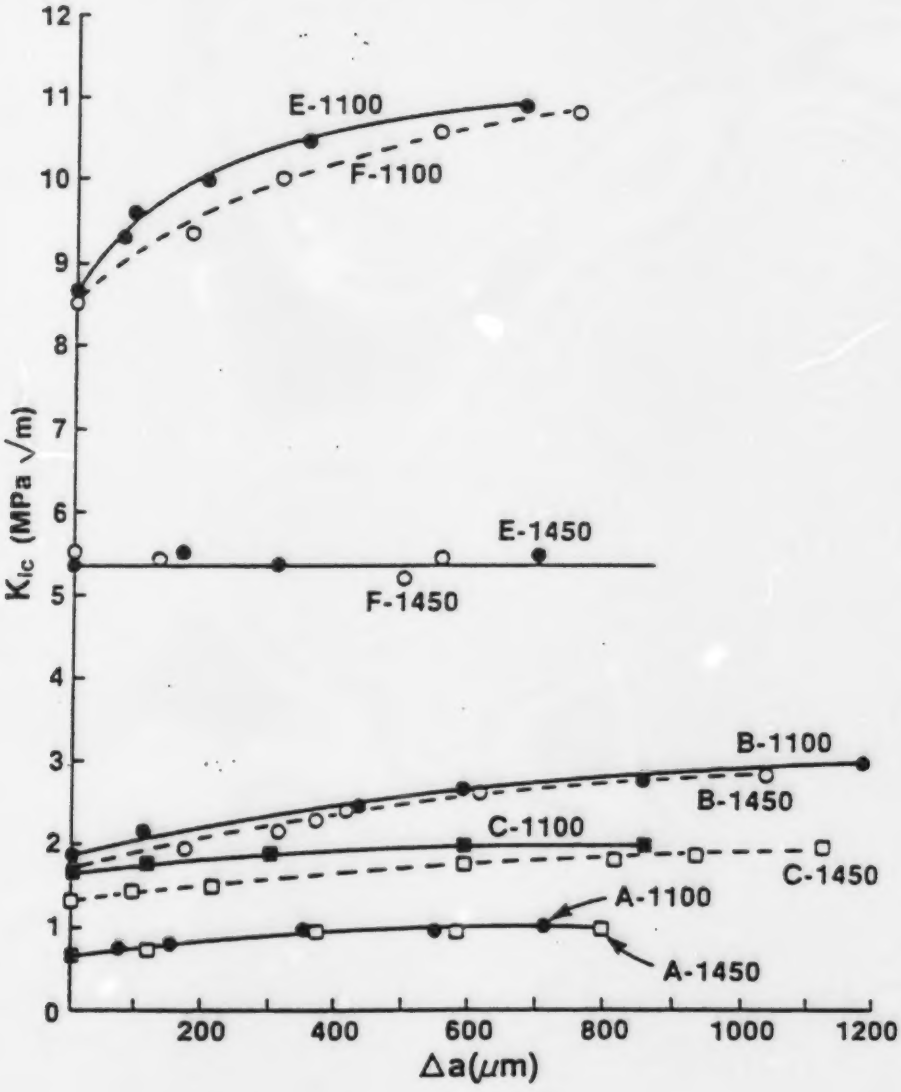
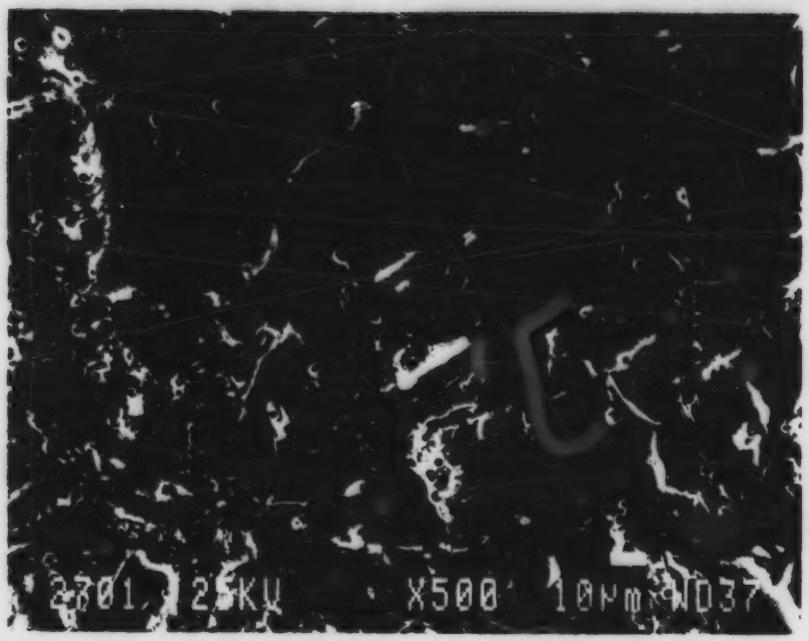


Figure 8.2 - Évolution de la ténacité en fonction de l'avancée de la fissure pour les matériaux A, B, C, E et F traités à 1100°C et 1450°C.

a)



b)

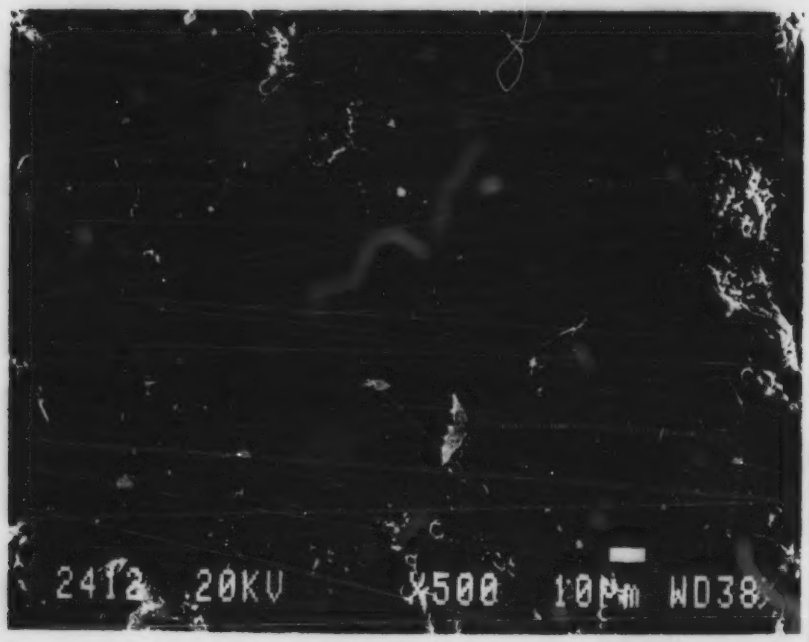


Figure 8.3 - Surface de rupture des matériaux E et F d'origine (a et b) montrant de façon correspondante l'aspect essentiellement transgranulaire et partiellement intergranulaire de la propagation.

qui utilisait un LVDT n'a pas non plus observé ce comportement attendu et, comme explication, il a invoqué le manque de sensibilité de l'éprouvette de flexion entaillée à de faibles augmentations de la longueur de la fissure. Cependant, dans une publication ultérieure [331], Swain et Hannink ont pu mesurer la courbe R d'un matériau contenant des précipités quadratiques (tellement métastables qu'un simple traitement subeutectoïde d'une heure suffisait à tous les transformer à la symétrie monoclinique) et ce, grâce à l'éprouvette de flexion entaillée qui, disent-ils, est plus sensible que la configuration DCB en permettant plus facilement la mesure de la croissance de la fissure par des changements de compliance (évalués avec un LVDT très sensible). Comme on peut le constater, ces explications sont quelque peu contradictoires. Malgré tout, une chose est certaine; l'augmentation de ténacité que ces derniers auteurs ont pu mesurer se produit lors d'une très faible propagation de la fissure (moins de 50 µm) et ce, dans un matériau spécialement vieilli. Même avec un équipement très précis, il est difficile d'obtenir quelques points dans un intervalle de propagation aussi faible. À partir de ces considérations, on peut supposer que pour F, la valeur initiale de la ténacité ($\Delta a = 0$) est tout probablement plus faible que celle que nous avons mesurée.

Le traitement à 1100°C entraîne une légère diminution de la ténacité du matériau F alors qu'il apporte à E une ténacité évoluant avec l'avancée de la fissure. Lorsque vieillis à 1450°C, ces deux matériaux présentent une ténacité sensiblement diminuée qui ne paraît pas changer en fonction de la propagation.

En ce qui concerne l'énergie de rupture, le traitement à 1100°C l'a augmenté dans les 2 cas (tableau 8.2). Ceci est logique dans le cas de E puisque cette augmentation va de pair avec une augmentation de la ténacité. Le fait est cependant plus curieux dans le cas du matériau F puisque celui-c-i démontre une diminution de la ténacité parallèlement à cette augmentation d'énergie de rupture. Ce comportement a aussi été observé par Hannink [242] qui l'attribue à la bifurcation. Nous sommes aussi de cet avis. La fissure montre une certaine tendance à se propager dans la région intergranulaire [331] et la figure 8.4 montre la décohésion présente aux joints qui permet de dissiper une certaine quantité d'énergie par la propagation de fissures secondaires dans des directions différentes de la fissure principale.

8.2 Matériaux S et H

La contrainte de rupture de toutes les éprouvettes S et H ayant subi un traitement thermique est plus faible que celle des matériaux d'origine (tableau 8.3 et figure 8.5). Ce comportement surprend quelque peu car ces derniers correspondent à l'état refroidi après maintien dans la région cubique (leur contenu en phase monoclinique est plus faible que celui de E et F) et l'on s'attendait à l'atteinte d'une contrainte de rupture supérieure par un traitement subséquent, ce qui n'est pas le cas. De plus, le matériau H d'origine, qui a subi un pressage isostatique à chaud après une élaboration identique à celle de S, présente une contrainte de rupture inférieure à celle de S (semblable à F) et ce, malgré une densité supérieure (5,78 g/cm^3 contre 5,60 g/cm^3) ainsi qu'un module d'Young supérieur (215 GPa contre 185 GPa).

Tableau 8.2 - Énergie de rupture, γ_{WOF} (J/cm^2) des matériaux A, B, C, E et F dans divers états.

MATÉRIAU	ORIGINAL	TRAITEMENT THERMIQUE	
		1100°C	1450°C
A	54,2	36,4	35,0
B	60,1	61,1	57,9
C	70,5	58,7	43,0
E	240,8	360,8	82,9
F	343,0	413,5	89,0

Tableau 8.3 - Contrainte de rupture moyenne (MPa) des matériaux S et H après divers traitements thermiques.

		S	H
état original		569,8 ± 27,5	463,7 ± 25,8
Traitement thermique:			
Température	Temps		
1100°C	2 h	413,4 ± 49,0	444,3 ± 19,2
	4 h	350,3 ± 41,7	396,9 ± 19,4
	8 h	241,7 ± 22,0	301,9 ± 35,2
1450°C	2 h	323,6 ± 51,5	299,0 ± 27,3
	4 h	276,8 ± 19,4	300,3 ± 28,8
	8 h	283,5 ± 41,3	283,0 ± 37,0

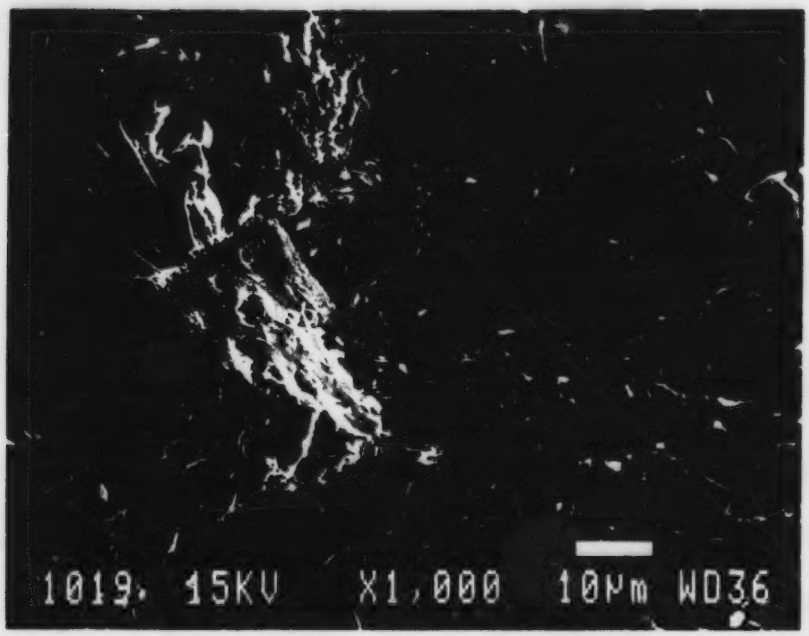


Figure 8.4 - Surface de rupture du matériau F traité 4 heures à 1100°C et montrant l'aspect partiellement intergranulaire de la propagation. On observe une certaine décohésion aux joints de grains à laquelle est vraisemblablement associée une bifurcation de la fissure principale.

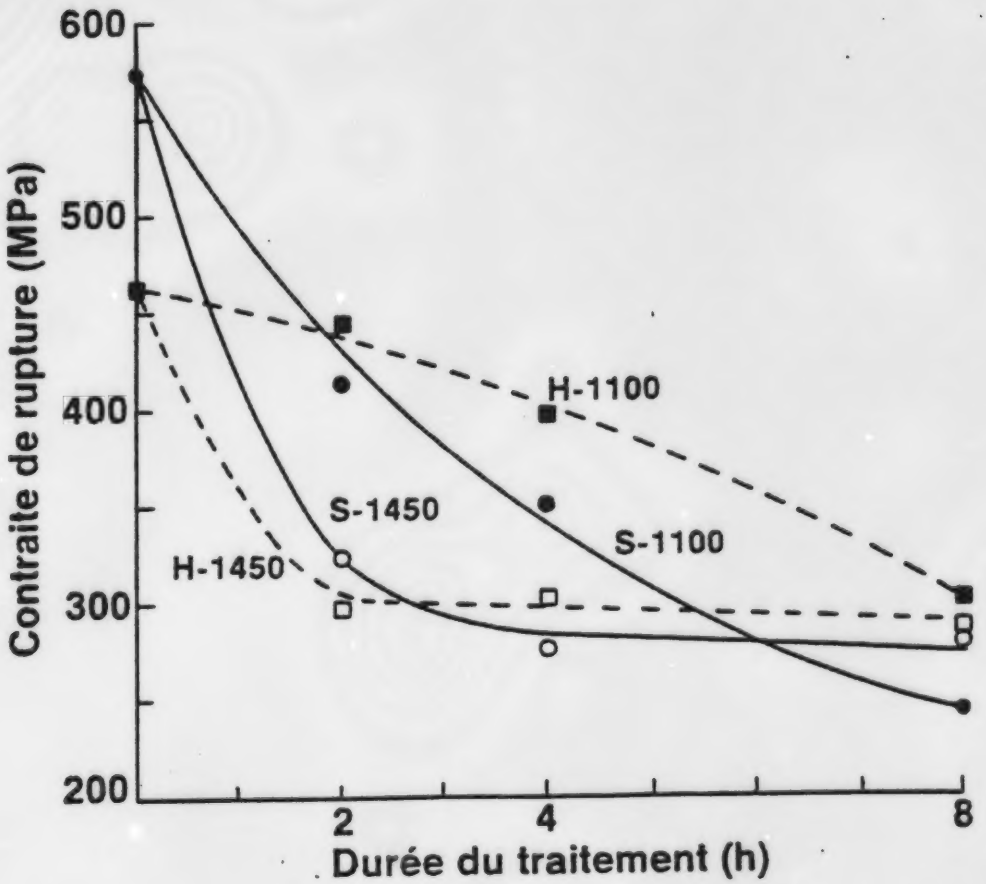


Figure 8.5 - Contrainte de rupture des matériaux S et H en fonction de la durée des traitements thermiques.

Ces deux matériaux diffèrent aussi par l'évolution de leur ténacité lors des vieillissements à 1100°C; elle augmente pour atteindre un maximum et diminuer dans le cas de H, ce qui est "normal", alors qu'elle ne fait que chuter pour S (voir figure 8.8 plus loin). Dans les deux cas, aucun maximum n'est atteint lors des vieillissements à 1450°C.

Bien que cet ensemble de résultats soulève de nombreuses questions pour lesquelles nous n'avons que peu de réponses, nous allons tout de même tenter d'en faire le tour et émettre quelques hypothèses.

La contrainte de rupture typique d'une Mg-PSZ après mise en solution dépend fortement de la taille des précipités. Tel que rapporté par Hannink et Swain [242], elle est d'environ 300 MPa lorsque le refroidissement est suffisamment rapide pour maintenir les précipités à une taille très faible ($\leq$ 50 nm). Lorsque celle-ci est un peu plus importante, la contrainte de rupture d'origine est aussi plus élevée et elle atteint un maximum lorsque la plus grande dimension des précipités ne dépasse pas 250 nm, après quoi un vieillissement à 1450°C aussi bien qu'à 1100°C entraînera sa décroissance.

La contrainte de rupture d'origine de S et H étant bien supérieure à 300 MPa, on peut conclure que les précipités ne sont pas très petits. Ceci est très plausible puisque lors de l'élaboration, pour S, et du traitement HIP pour H, les pièces étaient enfouies dans de la poudre d'alumine, dans un creuset d'alumine, afin de réduire la contamination, ce qui a sans doute ralenti leur refroidissement. Pendant cette étape, la traversée du champ cubique-quadratique a

favorisé une certaine croissance des précipités qui a été suivie des modifications supplémentaires aux températures subeutectoïdes, le résultat global étant la présence d'une faible quantité de zircone monoclinique. Cet état d'origine correspondrait déjà à un éloignement de la microstructure optimale, qui ne fait que s'amplifier lors des traitements subséquents et provoque la chute de résistance.

En fait, il s'agit là de l'une des trois situations possibles qui, sur une courbe représentant l'évolution typique de la contrainte de rupture en fonction du temps (ci-dessous) correspondrait à la région à la droite du maximum.

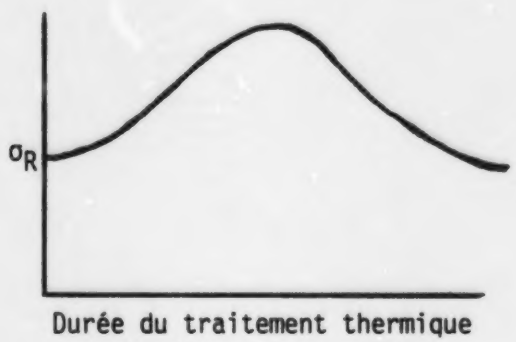


Figure 8.6 - Évolution typique de la contrainte de rupture en fonction de la durée du traitement thermique.

La contrainte d'origine pourrait aussi être à gauche du maximum. Ceci impliquerait qu'un vieillissement approprié puisse en augmenter la valeur. Cela est peu probable étant donné la tendance démontrée par les courbes (figure 8.5). Cela signifierait, en effet, que même un traitement de 2 h (à 1100°C ou 1450°C) nous aurait fait "manquer" le maximum, qui se situerait donc entre 0 et 2 h, ce qui ne semble pas être le cas.

La troisième possibilité associerait la contrainte de rupture d'origine au maximum. Nous ne sommes vraisemblablement pas loin de cette situation, surtout semble-t-il dans le cas de H (allure de la courbe lors des traitements à 1100°C), mais plus probablement dans la partie de droite, conformément à l'hypothèse émise plus haut.

On peut donc supposer qu'une contrainte de rupture supérieure à celle d'origine pour S et H aurait pu être obtenue si le refroidissement après élaboration avait été plus rapide. Mais à part cet aspect transformation de phase invoqué comme responsable de la modulation de la contrainte de rupture, S et H présentent une caractéristique différente de E et F: la fissuration a un caractère intergranulaire non négligeable, surtout pour H (figure 8.7). Il n'est pas impossible que ceci soit dû à une phase aux joints de grains, visible sur la figure 6.9 et probablement associée à la décomposition eutectoïde lors du refroidissement à partir de 1750°C (l'effet de cette phase serait plus important ici que pour E et F). Les propriétés d'origine auraient probablement pu être plus élevées avec une rupture essentiellement transgranulaire, comme pour E et F.

De plus, une taille de grain plus grande et un caractère intergranulaire plus marqué pour le matériau H pourrait expliquer sa résistance inférieure à celle de S, malgré le pressage isostatique à chaud. Mais pourquoi en est-il ainsi? Nous ne pouvons répondre à cette question.

a)

b)

Figure 8.7 - Surface de rupture des matériaux. a) S d'origine et b) H d'origine.

Venons-en maintenant à la ténacité. À part l'évolution du matériau H à 1100°C, on enregistre une diminution de la ténacité avec le temps de traitement, qui tend vers des valeurs voisines de 4 MPa$\sqrt{m}$, représentatives de Mg-PSZ survieillies (tableau 8.4 et figure 8.8). Le comportement du matériau H traité à 1100°C se distingue des autres par l'existence d'une ténacité maximale obtenue après 4 h. Remarquons que c'est aussi ce matériau qui a démontré l'abaissement le plus faible de la contrainte de rupture. Il peut sembler anormal que la ténacité maximale ne coïncide pas avec la contrainte de rupture maximale. Cependant, il a été montré [339-342] que c'était la règle plutôt que l'exception pour les zircones à transformation de phase (Mg-PSZ, Y-TZP...). La résistance maximale survient toujours à des valeurs de ténacité plus faible que le maximum pouvant être atteint. Des courbes de contrainte de rupture en fonction de la ténacité montrent un maximum. Dans la région à gauche du pic, la résistance serait limitée par la longueur du défaut critique alors qu'à droite (où la ténacité est plus élevée) elle serait contrôlée par la transformation de phase (pour plus de détails le lecteur est invité à consulter ces références). Une conséquence de ceci est l'allure de la courbe force-déplacement (ou contraintes-déformation) lors d'un essai de flexion. Swain et Rose [340] présentent le cas d'une Mg-PSZ telle qu'élaborée puis vieillie à 1100°C pendant 8 h et 24 h. Pour les deux dernières conditions, la ténacité augmente de 10 à 13 MPa$\sqrt{m}$ alors que la contrainte de rupture chute de 740 MPa à 550 MPa. La courbe contrainte-déformation est essentiellement linéaire jusqu'à la rupture pour le matériau tel que fritté alors qu'elle devient de plus en plus non-linéaire en approchant de la contrainte maximale lorsque la ténacité augmente. Cet écart à la linéarité est semblable à la déformation plastique des métaux et la

Tableau 8.4 - Ténacité et énergie de rupture des matériaux S et H dans divers états identifiés par deux nombres, le premier étant la température du traitement thermique et le second sa durée en heures.

ÉTAT DU MATÉRIAU	S		H	
	K_{IC} (MPa$\sqrt{m}$)	γ_{WOF} (J/m²)	K_{IC} (MPa$\sqrt{m}$)	γ_{WOF} (J/m²)
ORIGINAL	7,4	125,4	5,9	61,0
1100-2	6,9	114,6	6,5	95,8
1100-4	5,4	90,6	7,6	123,7
1100-8	3,6	64,5	5,4	88,9
1450-2	6,2	141,1	4,8	94,1
1450-4	3,6	45,3	4,0	57,5
1450-8	3,6	40,9	4,0	64,9

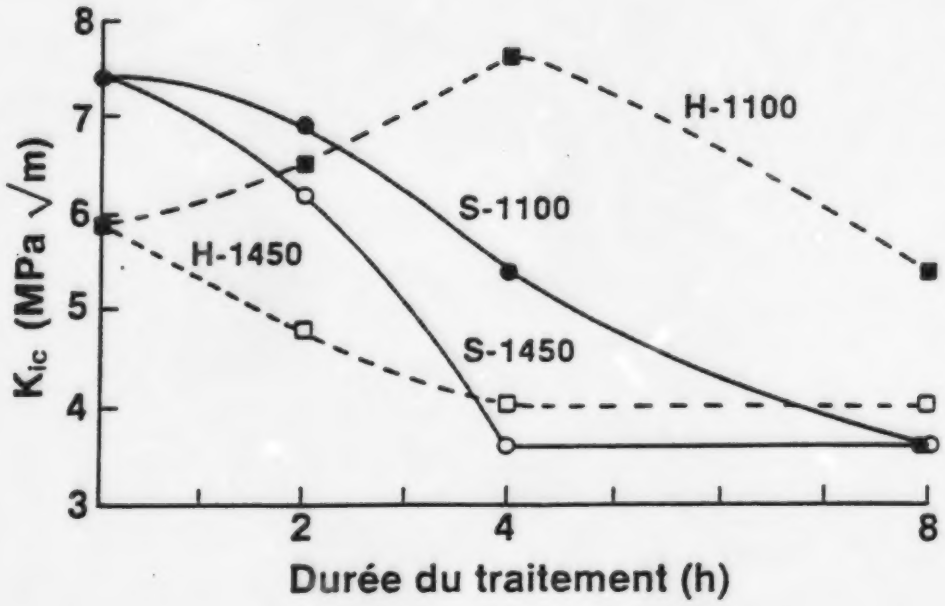


Figure 8.8 - Ténacité des matériaux S et H en fonction de la durée des traitements thermiques.

contrainte à laquelle il survient peut être assimilée, pour poursuivre l'analogie, à la limite d'élasticité. Ceci est causé par la transformation de quadratique à monoclinique à la surface sous tension de l'éprouvette de flexion. Nous avons pu observer ce phénomène avec les matériaux E et F discutés précédemment et 3 courbes sont rassemblées à la figure 8.9. D'abord E d'origine dont la courbe est linéaire jusqu'à la rupture et F d'origine qui présente une courbure avant la charge maximale. Ce dernier matériau a une ténacité plus importante que E (11,75 MPa$\sqrt{m}$ en "régime permanent" comparativement à 9,5 MPa$\sqrt{m}$). D'ailleurs lorsque E est traité à 1100°C pendant 4 heures, sa ténacité augmente et sa courbe de chargement devient non linéaire. Un tel comportement n'apparaît pas de façon évidente avec S et H, ce qui semble normal étant donné la faible ténacité de ces matériaux. Mentionnons que lors des essais de ténacité, une propagation contrôlée a été observée pour la majorité des nuances de S et H (sauf celles d'origine). Dans ce cas, les facteurs d'intensité de contrainte, déterminés à partir de la charge maximale, sont considérés comme légèrement sous-évalués [237].

Revenons à l'évolution de H à 1100°C. Peut-on attribuer ces résultats au seul effet de la transformation des précipités? La réponse est non. Il est possible qu'une fraction des précipités soit disponible à la transformation après 4 h. malgré la quantité très importante de phase monoclinique, dont une grande partie peut facilement être observée le long des joints de grains. L'utilisation du microscope électronique à transmission serait nécessaire pour le confirmer. L'observation des microstructures montre cependant l'augmentation de propagation intergranulaire et de rugosité avec le temps de maintien en température, ce qui influence certainement les paramètres de rupture (figure 8.10).

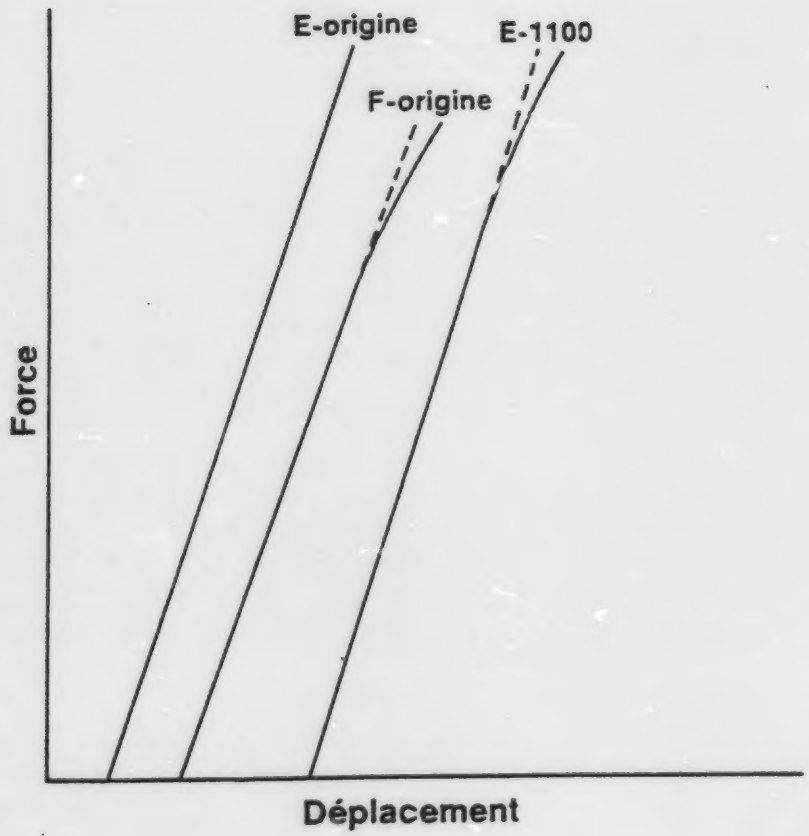


Figure 8.9 - Courbes force-déplacement des matériaux E d'origine, F d'origine et E traité à 1100°C. On remarque la non-linéarité de la courbe avant l'atteinte de la charge maximale dans les 2 derniers cas.

Le traitement thermique à 1450°C a pour but de faire croître les précipités quadratiques et comme en témoignent les résultats de la diffraction des rayons X discutés précédemment, ils sont essentiellement tous transformés à la structure monoclinique après 4 heures, tant pour S que pour H. Ce mécanisme d'augmentation de la ténacité étant inopérant, celle-ci atteint dès lors une valeur minimale d'environ 3,5-4 MPa$\sqrt{m}$. La rupture est toujours en partie intergranulaire mais la surface est moins rugueuse que celle associée aux vieillissements à 1100°C, ce qui pourrait expliquer l'énergie de rupture plus faible mesurée dans ces conditions.

a)

b)

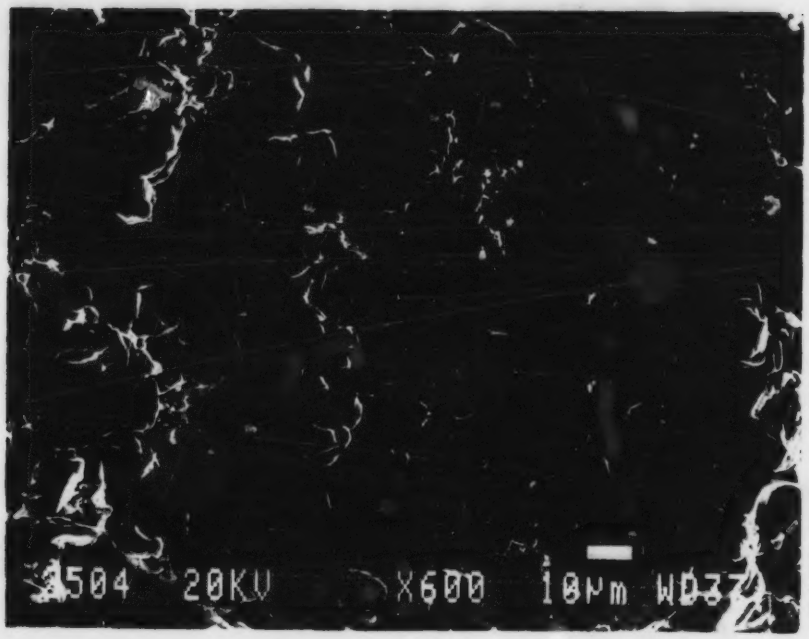
Figure 8.10 - Surface de rupture des matériaux a) H traité à 1100°C 2 heures et b) H traité à 1100°C 4 heures. On remarque une augmentation de l'irrégularité de la surface avec le temps.

8.3 Matériaux A, B et C

Ces matériaux possèdent une porosité considérable par rapport aux céramiques précédentes et sont constitués de grains cubiques contenant de très gros précipités monocliniques ainsi que des grains (régions) monocliniques. La rupture est fortement intergranulaire pour A et partiellement pour B et C (figure 8.11). Le mécanisme de transformation de phase n'est pas actif dans ces matériaux, mais la présence des précipités peut nuire à la propagation de la fissure [331], tout comme à plus grande échelle la bifurcation et la déviation.

L'effet des traitements thermiques sur les propriétés est plus difficile à expliquer étant donné le manque d'évidences (section 7.3). La contrainte de rupture ne semble pas touchée par un vieillissement à 1100°C dans les 3 cas alors que le facteur d'intensité de contrainte subit une diminution de sa valeur en "régime permanent" pour le matériau C. Par contre, A, qui n'est pas le siège d'une telle variation voit son énergie de rupture chuter de près de 50%. Le traitement à 1450°C a un effet plus important, dans le cas des matériaux B et C, sur la contrainte de rupture que sur la ténacité. On remarque que la perte de résistance pour C s'accompagne d'une perte importante d'énergie de rupture alors que pour B, ce dernier paramètre varie très peu. Soulignons que l'énergie de rupture de ces trois matériaux est du même ordre de grandeur que celle de plusieurs nuances de S et H et de E et F vieillis à 1450°C.

a)



b)

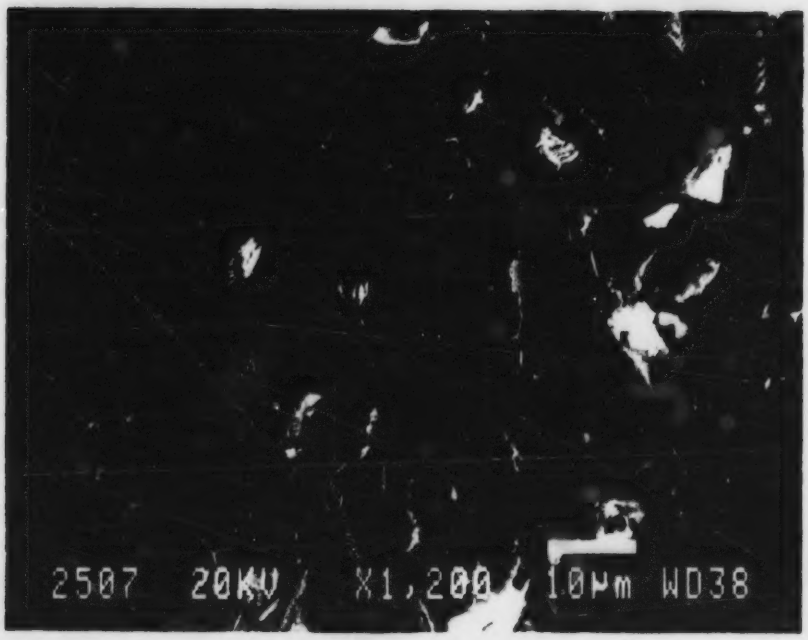


Figure 8.11 - Surface de rupture des matériaux. a) A d'origine, b) B d'origine et c) C d'origine.

c)

Figure 8.11 - (suite)

IX. RÉSULTATS SUITE AUX CHOCS THERMIQUES

Les résultats obtenus lors des essais de choc thermique sur les matériaux A, B, C, E et F sont rassemblés dans le tableau 9.1 ainsi qu'aux figures 9.1 à 9.4.

Tableau 9.1 - Contraintes de rupture (MPa) après choc thermique pour les matériaux A, B, C, E et F dans divers états. Le nombre entre parenthèses exprime la contrainte de rupture après choc en pourcentage de la contrainte de rupture d'origine. Les matériaux traités à 1100°C et 1450°C ont subi 1 cycle thermique.

	ÉTAT ORIGINAL		TRAITEMENT THERMIQUE	
	1 cycle	5 cycles	1100°C	1450°C
A	16,2 (61,4%)	10,4 (39,4%)	17,9 (69,6%)	12,2 (56,7%)
B	84,2 (70,0%)	40,7 (33,8%)	113,2 (95,4%)	51,4 (59,1%)
C	68,7 (83,7%)	38,7 (47,1%)	82,7 (94,8%)	32,5 (50,5%)
E	140,1 (21,4%)	7,8 (1,2%)	144,4 (22,5%)	0
F	161,3 (28,2%)	8,6 (1,5%)	103,3 (19,5%)	0

9.1 Matériaux A, B et C

De façon générale, les matériaux A, B et C perdent une fraction de leur résistance sensiblement plus faible que E et F, qu'ils soient dans leur état d'origine ou traités thermiquement. Ces trois matériaux subissent une perte de résistance après choc thermique, lorsque vieillis à 1100°C, inférieure à celle encaissée dans leur état d'origine, alors qu'elle lui est supérieure après le vieillissement à 1450°C. Il est intéressant de noter que le contenu monoclinique de

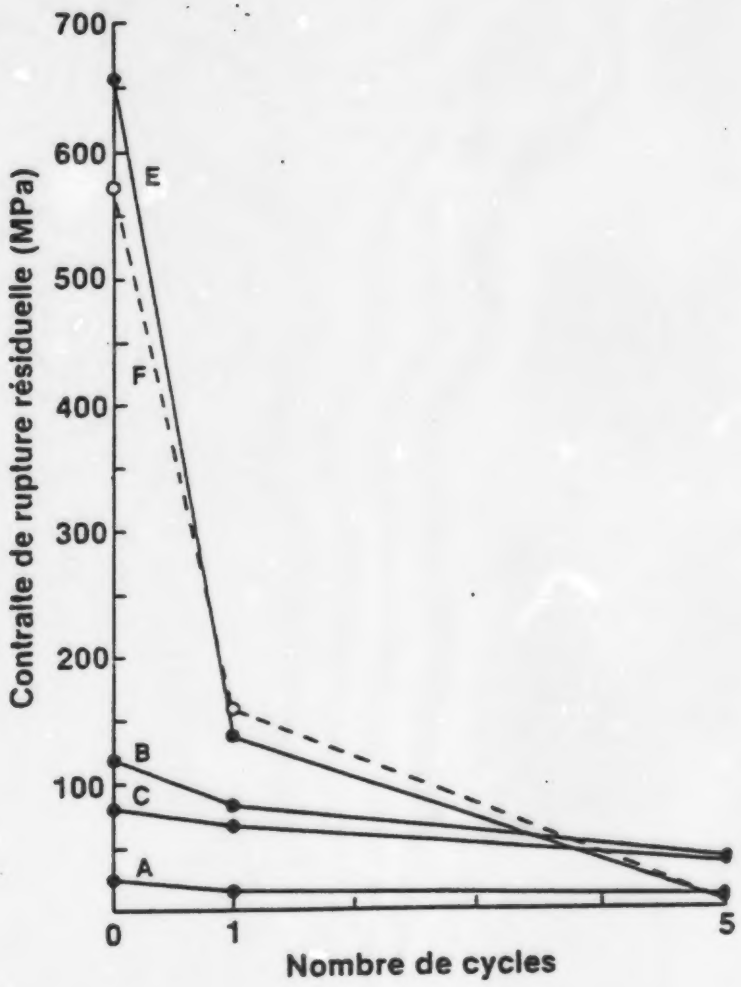


Figure 9.1 - Contrainte de rupture résiduelle après choc thermique des matériaux A, B, C, E et F d'origine.

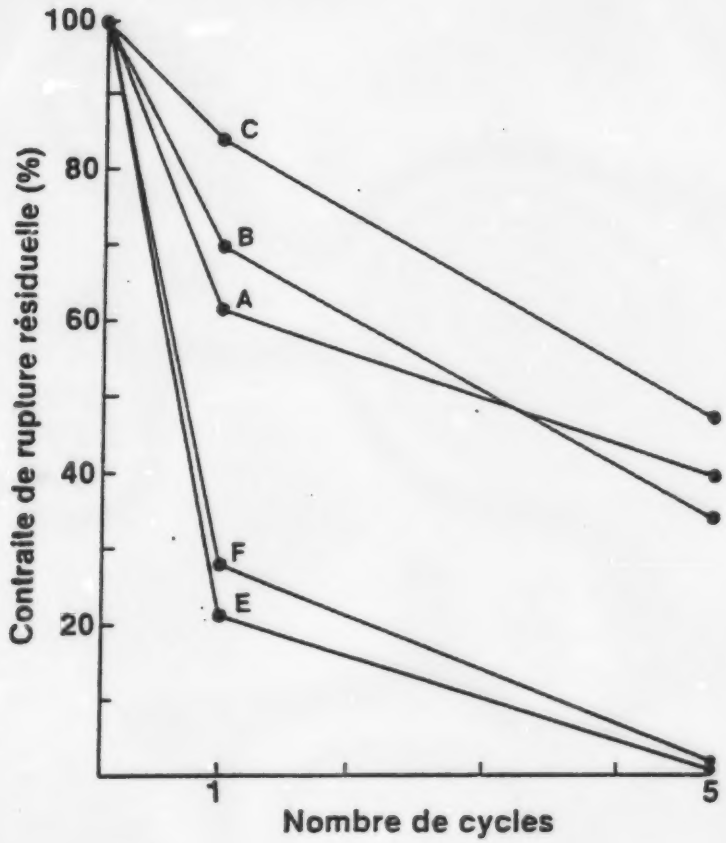


Figure 9.2 - Contrainte de rupture résiduelle relative après choc thermique pour les matériaux A, B, C, E et F d'origine.

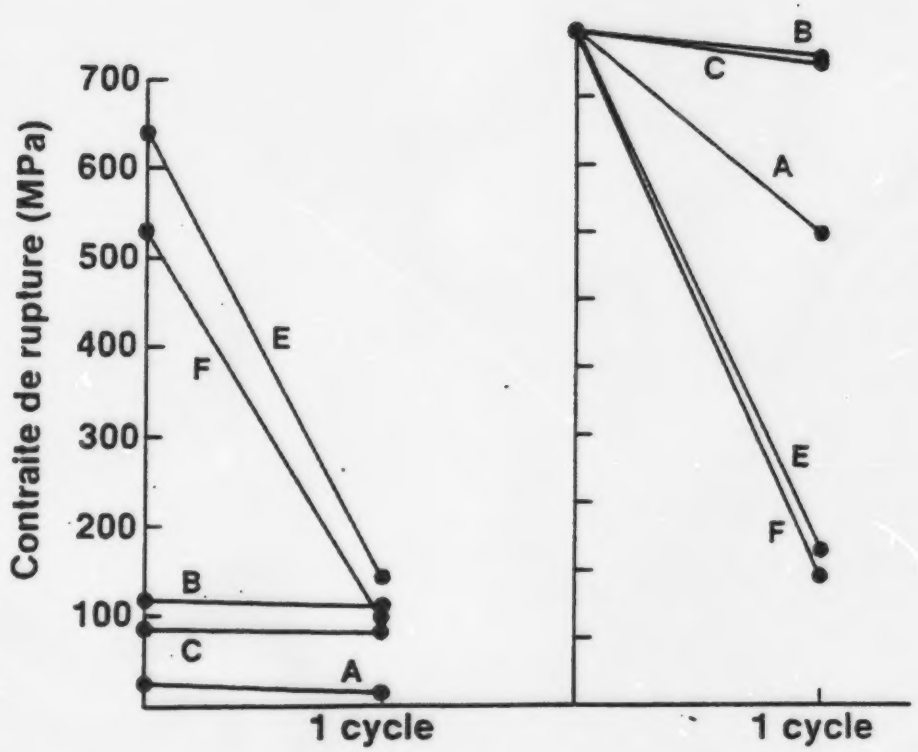


Figure 9.3 - Contrainte de rupture résiduelle absolue et relative après choc thermique des matériaux A, B, C, E et F traité à 1100°C.

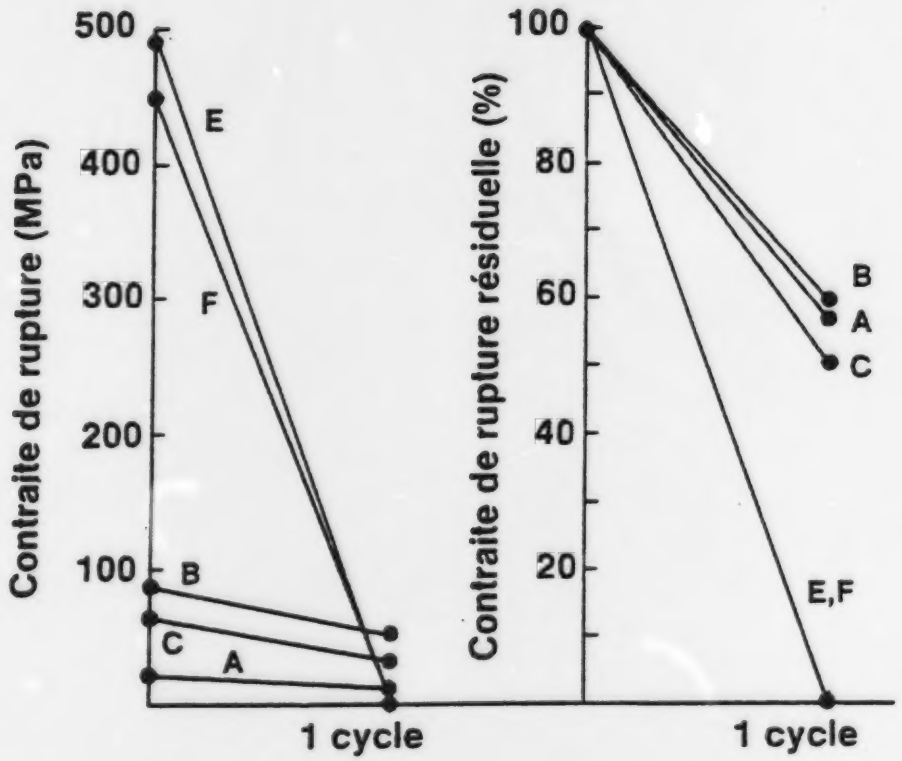


Figure 9.4 - Contrainte de rupture résiduelle absolue et relative après choc thermique des matériaux A, B, C, E et F traités à 1450°C.

ces matériaux augmente après le traitement à 1100°C alors qu'il diminue après le traitement à 1450°C (sauf pour A). Ceci semble indiquer qu'une meilleure résistance au choc thermique est associée à un matériau contenant une quantité plus importante de zircone monoclinique et vice versa, conclusion émise antérieurement [322]. Il y a en effet correspondance entre ces faits et les propriétés différentes des deux phases impliquées; le coefficient d'expansion de la phase cubique est plus élevé que celui de la phase monoclinique et sa conductibilité thermique est plus faible, deux facteurs défavorisant un matériau plus riche en phase cubique quant à la résistance au choc thermique. Il serait hasardeux d'élaborer davantage sur ce point étant donné l'absence d'informations pertinentes concernant les deux propriétés mentionnées, particulièrement l'expansion thermique de ces matériaux, dont l'évolution avec la température nous renseigne au sujet des températures auxquelles surviennent les transformations de phase directe et inverse ainsi que sur l'ampleur de ces phénomènes. On sait en effet qu'au chauffage, la transformation de la structure monoclinique à la structure quadratique s'accompagne d'une contraction qui vient s'opposer en partie à la dilatation associée à l'augmentation de température, ce qui favorise une meilleure résistance au choc thermique. Jusqu'à quel point ce processus influence-t-il le comportement des matériaux? Cela est difficile à préciser et dépend, en plus de ce qui a été souligné précédemment, de la fraction volumique de l'éprouvette qui le subit lors de la courte période de chauffage du cycle thermique.

La corrélation des contraintes de rupture résiduelles avec le paramètre R'''' de résistance au choc thermique, dont les valeurs sont rassemblées au tableau 9.2, n'est que partielle. D'abord, le matériau

A est à part, la dominance de ses facteurs R'''' sur ceux de B et C ne correspondant pas à des résistances résiduelles plus élevées. Une concordance est observée entre celles-ci et R'''' pour les matériaux B et C d'origine et vieillis à 1450°C, mais pas à 1100°C. Il n'y a pas adéquation entre ces deux paramètres pour B et C lorsque comparés d'un état à l'autre.

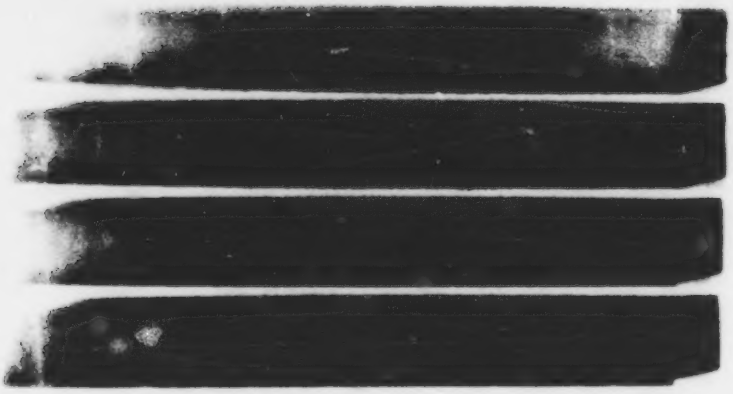
9.2 Matériaux E et F

Dans leur état d'origine, les matériaux E et F sont beaucoup plus affectés que les précédents par un choc thermique, en accord avec les analyses qui veulent qu'un matériau à haute résistance subisse une perte de celle-ci plus importante qu'un matériau à faible résistance lorsque soumis à un transfert thermique d'une sévérité excédant les conditions critiques. Bien que leur contrainte résiduelle absolue soit plus élevée que celle de A, B et C après 1 cycle, elle continue de descendre pour atteindre un niveau inférieur très faible après 5 cycles. La figure 9.5 montre des éprouvettes de E et F, de dessus et de côté après 1 et 5 cycles. On y voit bien les fissures générées (du moins les macroscopiques) et on peut constater que la différence essentielle entre les éprouvettes ayant subi 1 cycle et celles en ayant subi 5 réside en un accroissement de la longueur des fissures dans ce dernier cas; le nombre de fissures dans une éprouvette après 5 cycles n'est pas plus grand qu'après un seul cycle. Le vieillissement à 1450°C, qui a eu d'importantes conséquences sur les propriétés mécaniques rend les matériaux E et F inaptes à supporter le choc thermique; les éprouvettes se brisent avant la fin de la période de chauffage.

Tableau 9.2 - Facteur R'''' (multiplié par 1000) calculé pour l'ensemble des matériaux étudiés (en m).

	ORIGINAL	TRAITEMENT THERMIQUE					
		1100°C			1450°C		
		2 h	4 h	8 h	2 h	4 h	8 h
A	2.47		1,36			2,39	
B	0,53		0,61			0,90	
C	1,21		0,87			0,87	
E	0,14		0,25			0,09	
F	0,26		0,41			0,11	
S	0,10	0,16	0,18	0,22	0,37	0,17	0,11
H	0,08	0,14	0,22	0,25	0,29	0,19	0,21

a)



b)

Figure 9.5 - a) photo montrant la face chaude d'éprouvettes des matériaux E et F après essais de choc thermique. On y voit, de haut en bas: F après 1 et 5 cycles et E après 1 et 5 cycles. Les éprouvettes ont été photographiées telles quelles, les fissures étant visibles à l'oeil nu.
b) photographie de mêmes éprouvettes, vues de côté.

Bien qu'encore une fois le facteur R'''' ne soit pas un reflet parfait du comportement de ces matériaux, il est à son plus bas niveau lorsque ceux-ci perdent toute résistance après choc. Nous y reviendrons.

Ouvrons ici une parenthèse. Des matériaux semblables à F, préalablement vieillis à 1100°C, démontrent une très bonne résistance au choc thermique ascendant dans des conditions différentes de celles utilisées dans ce travail [237, 244, 321]. En effet, des éprouvettes de tels matériaux, destinés entre autres à être utilisés comme filière pour l'extrusion des métaux, retiennent une grande partie de leur résistance quand, après un préchauffage à 450°C, elles sont plongées dans l'aluminium fondu à 900°C. Cette résistance améliorée consécutive à un traitement à 1100°C s'expliquerait par la transformation à la structure quadratique des fins précipités monocliniques dans un intervalle de température (450°C-900°C) relativement plus faible que celle marquant cette frontière dans le diagramme de phases, réduisant ainsi la déformation d'origine thermique, et par l'augmentation de ténacité associée à ce traitement.

Dans une autre investigation portant sur des Mg-PSZ [343], il a été montré que la résistance au choc thermique descendant (trempe à l'eau à partir de températures ≤ 1000°C) d'éprouvettes contenant des précipités quadratiques était supérieure à celle d'autres éprouvettes contenant seulement des précipités monocliniques. La raison invoquée est la transformation en surface des précipités, sous l'effet des contraintes de tension causées par le refroidissement, de la structure quadratique à une nouvelle structure orthorhombique (observée ailleurs, [344]), qui s'accompagne d'une augmentation de volume d'environ 1% et

qui permettrait de relaxer en partie les contraintes thermiques. Cependant, lors d'une deuxième trempe, puisqu'il n'y a plus de précipités quadratiques transformables et que les contraintes générées ne sont pas suffisantes pour induire la transformation orthorhombique→monoclinique, la seule façon de relaxer les contraintes est la propagation de fissures (il n'y a pas de phase monoclinique détectée à la surface des pièces ayant subi plusieurs chocs). Signalons aussi qu'une autre phase a été observée dans des Y-PSZ [345-346]. Il s'agit de la structure rhomboédrique, qui serait formée par transformation de la phase cubique sous contrainte (abrasion) et qui aurait même été observée en volume. Fermons la parenthèse.

9.3 Matériaux S et H

En ce qui concerne les matériaux S et H, le nombre restreint d'éprouvettes ne permettait pas une mesure de la résistance au choc thermique sur toutes les nuances obtenues par les traitements thermiques. Un choix a donc du être fait et à été basé sur un critère de similitude ou de dissemblance des nuances entre elles. Parmi les quatre retenues pour l'essai, mentionnons d'abord S traitée à 1450°C pendant 2 heures et H d'origine qui, tout en ayant des ténacités semblables (6,2 et 5,9 $MPa\sqrt{m}$ respectivement) possèdent les facteurs R'''' extrêmes de l'ensemble des nuances (0,37 et 0,08). L'autre paire est constituée de S traitée à 1100°C, 8 heures et H, aussi traitée à 1100°C, pendant 4 heures; ces deux matériaux, bien qu'ayant des R'''' identiques (0,22) possèdent des ténacités extrêmes (3,6 et 7,6 respectivement). Ces choix ont permis de couvrir, avec peu d'éprouvettes, toute l'étendue du paramètre R'''' (et de la ténacité). Les résultats sont rassemblés au tableau 9.3.

Tableau 9.3 - Contrainte de rupture après choc thermique, en MPa (et en pourcentage de la valeur d'origine), des nuances S et H choisies.

MATÉRIAU	CONTRAINTE DE RUPTURE APRÈS CHOC
S-1450-2	143,7 (44,4%)
H-origine	0
S-1100-8	98,3 (39,2%)
H-1100-4	103,9 (26,2%)

La fraction de résistance retenue va dans le sens du paramètre R'''' bien que celles des deux dernières nuances diffèrent de façon appréciable malgré des valeurs égales de R''''. Le matériau H d'origine, qui ne résiste pas au choc, a un paramètre R'''' semblable à ceux de E et F vieillis à 1450°C, qui n'ont pas fait meilleure figure.

9.4 Vue d'ensemble

L'ensemble des résultats a été porté sur le graphique de la figure 9.6 qui représente la contrainte de rupture résiduelle en fonction de R''''. Le matériau A n'y figure pas, deux des points le représentant se trouvant loin vers la droite. Bien qu'elle ne soit pas très bonne, la correspondance entre les deux paramètres est perceptible et traduite par la droite de régression (moindres carrés) en pointillés. La dispersion est plus faible parmi les matériaux plus denses (partie inférieure) comparativement à B et C.

Un aspect intéressant des résultats concerne les 3 points associés à une résistance résiduelle nulle. Les matériaux impliqués ont des facteurs R'''' valant 0,08, 0,09 et 0,11. Tous les autres

matériaux étudiés avaient une résistance résiduelle non nulle et un facteur R'''' supérieur à 0,11, ce qui suggère l'existence d'un seuil au voisinage de cette valeur. Ainsi, un matériau ayant un R'''' inférieur devrait avoir une résistance nulle après choc. Il aurait été intéressant de corroborer ces faits par l'essai d'autres nuances, telles S-origine et S-1450-8, mais le manque d'éprouvettes a rendu cette étape irréalisable.

Concernant la figure 9.6, il est instructif de représenter de façon semblable des résultats obtenus antérieurement sur des briques réfractaires, lors d'un essai de choc thermique au four solaire [286]. La figure 9.7 montre une assez bonne corrélation entre la contrainte de rupture résiduelle et R'''' sauf en ce qui concerne le point (44,6,10, 1). Cette situation ressemble à celle des matériaux du présent travail, bien que les facteurs R'''' impliqués soient supérieurs d'un ordre de grandeur aux précédents, en ce sens que les points correspondant au matériau A d'origine et traité à 1450°C sont eux aussi éloignés de la relation linéaire, vers la droite. Dans chacun des ensembles, les points à part correspondent au matériau ayant la contrainte de rupture (avant choc) la plus faible (et la "structure poreuse" la plus irrégulière). Il semble que de tels matériaux ne suivent pas la tendance générale et les raisons de ce comportement restent à déterminer.

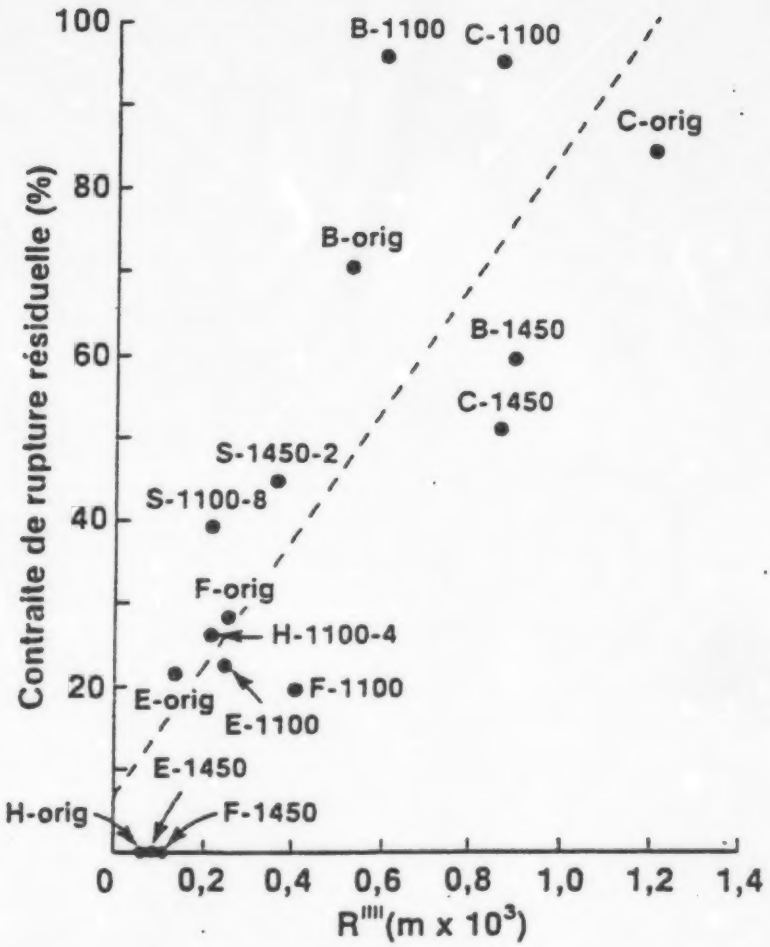


Figure 9.6 - Contrainte de rupture résiduelle relative en fonction de R'''' pour l'ensemble des matériaux (sauf A).

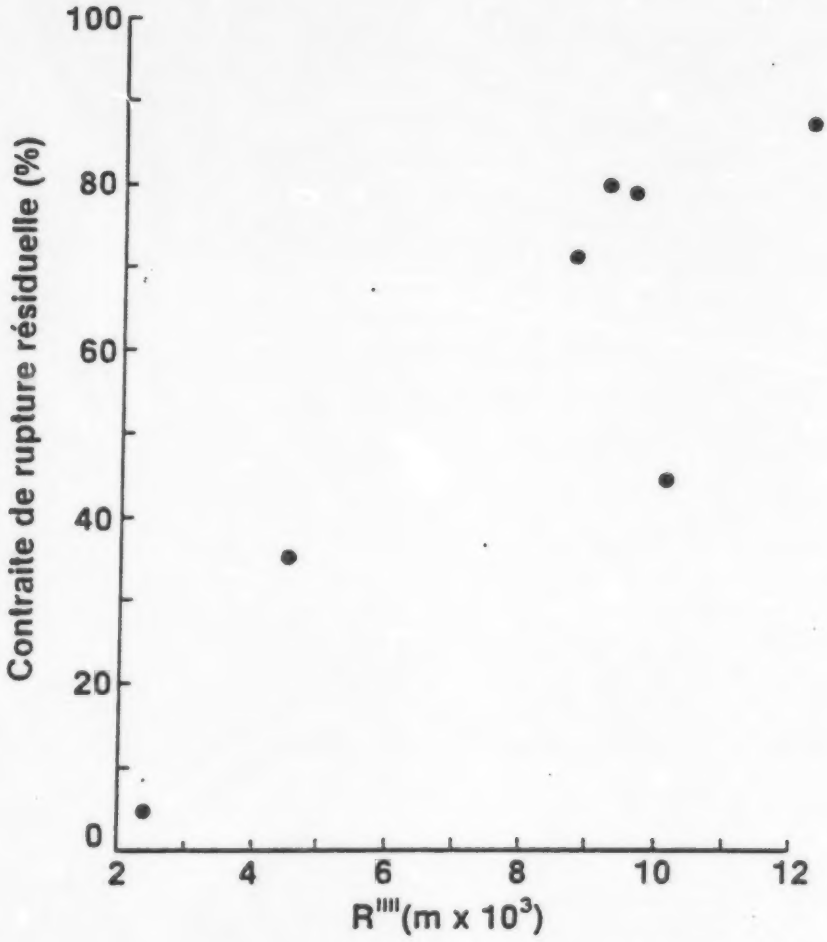


Figure 9.7 - Contrainte de rupture résiduelle relative en fonction de R'''' pour des réfractaires étudiés antérieurement.

X. PRESSAGE ISOSTATIQUE À CHAUD DU MATÉRIAU C

La figure 10.1 montre l'ensemble éprouvette-enveloppe à la suite du pressage isostatique à chaud.

Après avoir été maintenu à 1300°C pendant une heure sous une pression de 180 MPa, le matériau C a visiblement été densifié, comme en témoigne la figure 10.2. En fait, la densité, en passant de 4,52 g/cm³ à 5,18 g/cm³, a augmenté de 14,6% et la contrainte de rupture a fait un bond, sa valeur de 182,9 MPa représentant une augmentation de 123% par rapport à la valeur d'origine.

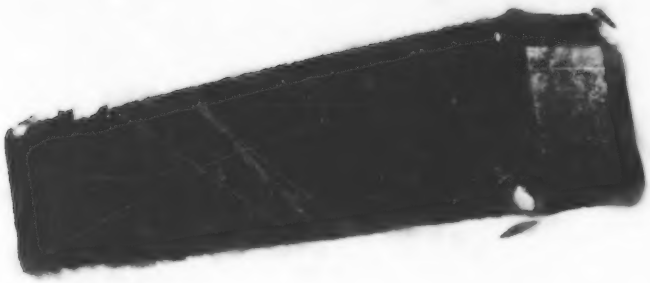
Les photos montrent que la taille des pores a sensiblement diminué. Il est aussi probable qu'une partie de ceux-ci ait été éliminée, ce qui est suggéré par la présence de plusieurs zones à peu près denses, semblables à celle de la figure 10.2-b) et observables sur toute la surface de la section polie. De plus, bien qu'on en retrouve un peu partout, des plages de phase intergranulaire (sombre) sont systématiquement présentes en bordure des zones denses.

Ceci suggère la possibilité d'un réarrangement de la structure par l'intermédiaire de la phase vitreuse, ou simplement une redistribution de celle-ci, en raison de sa viscosité dans les conditions d'essai. Ce traitement, à une température relativement faible, s'avère très efficace quant à l'amélioration de la résistance de ce matériau.

Il n'est toutefois pas évident que la résistance à l'endommagement par choc thermique soit aussi améliorée. En fait, on doit plutôt s'attendre au contraire. Le traitement HIP a eu un effet minime

sur le module d'élasticité, si bien que le rapport contrainte de rupture sur module d'Young s'est accru en regard de sa valeur d'origine, conformément à l'effet connu d'une diminution de la porosité [288]. Bien que nous n'ayons pu mesurer l'énergie de rupture de ce matériau, la valeur de ce paramètre, calculée en supposant un facteur R'''' d'environ 1,2 x 10^{-3} m (associée au matériau C d'origine) est de l'ordre de 350 J/m². Comme il paraît hautement improbable que le traitement HIP ait entraîné une augmentation semblable de l'énergie de rupture, nous devons en conclure que le paramètre R'''' du matériau traité est sensiblement inférieur à celui du matériau d'origine, en accord avec la variation du rapport σ_R/E. Un essai de choc thermique aurait sans doute permi de mesurer une contrainte de rupture résiduelle plus faible que pour le matériau d'origine. Par contre, étant donné la dépendance inverse face à σ_R et E de la résistance à l'endommagement et de la résistance à la fissuration, on peut aussi conclure à l'augmentation de cette dernière par le traitement HIP.

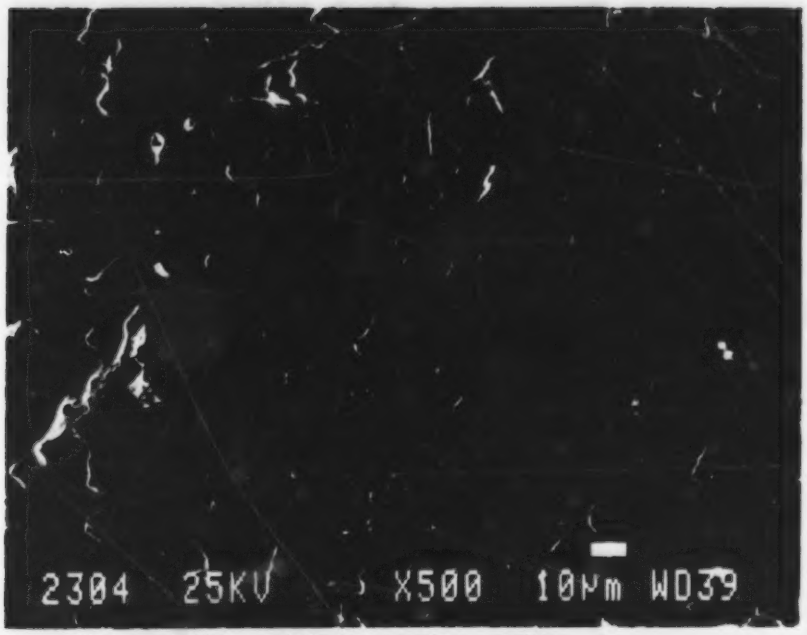
a)



b)

Figure 10.1 - a) photo montrant l'éprouvette du matériau C après HIP à l'intérieur de l'enveloppe d'acier ayant été coupée près d'embout.
b) photo montrant un bout de l'ensemble après HIP. On remarque la déformation subie par l'enveloppe qui a même "moulé" une encoche faite à la scie diamantée au bout de l'éprouvette (dépression verticale au centre du bout).

a)



b)

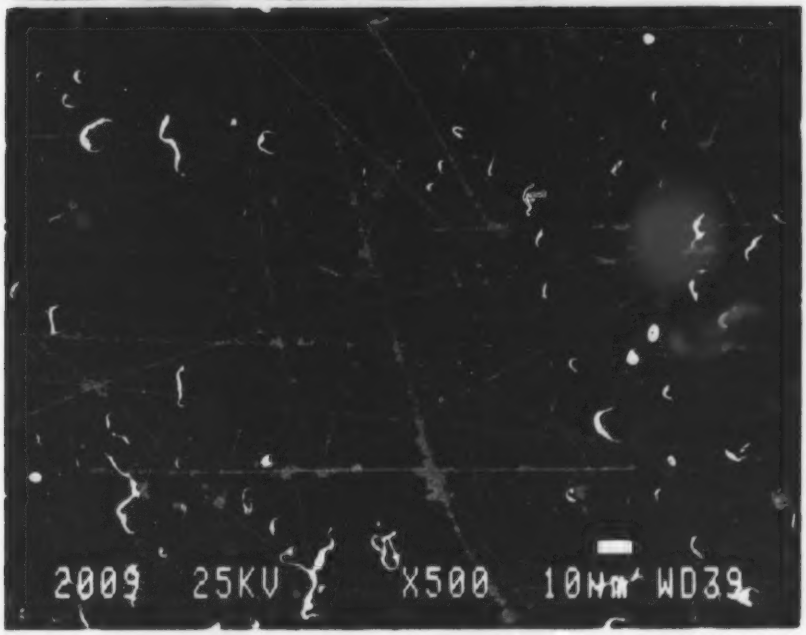


Figure 10.2 - a) allure typique du matériau C avant traitement HIP.
b) matériau C ayant subi un traitement HIP d'une heure à 1300°C et 180 MPa. Plusieurs régions à peu près denses, comme celle du centre de la photo, sont observables et elles sont bordées par des zones (sombres) de phase intergranulaire.

XI. SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS

11.1 Traitements thermiques et phases présentes

En ce qui concerne les céramiques contenant des précipités quadratiques, le traitement à 1100°C augmente le contenu monoclinique mesuré à l'ambiante et ce, en raison de la décomposition eutectoïde s'initiant aux joints de grains et de la déstabilisation des précipités quadratiques sans qu'il n'y ait croissance de ceux-ci. Le traitement à 1450°C entraîne une croissance des précipités quadratiques qui, s'ils atteignent leur taille critique, se transforment à la structure monoclinique au refroidissement, provoquant une augmentation de la quantité de cette phase. Lorsque ce processus est lent et que le matériau traité a préalablement été vieilli à 1100°C, l'effet peut être masqué, comme pour F, par la disparition simultanée de la zone monoclinique antérieurement développée aux joints.

Dans le cas des réfractaires (A, B et C), le vieillissement à 1100°C augmente la quantité de phase monoclinique, comme pour les céramiques, la source étant uniquement le produit de décomposition eutectoïde. À 1450°C nous avons mis en évidence les changements importants concernant la quantité relative des phases présentes; la phase monoclinique diminue (sauf dans le cas de A, pour des raisons discutées dans le texte).

À partir des matériaux élaborés (S et H), nous avons montré que les phénomènes décrits ci-dessus peuvent se dérouler très rapidement par rapport aux matériaux commerciaux étudiés (E et F). Bien que les températures de traitement impliquées soient plus élevées que la température maximale à laquelle on peut utiliser ces matériaux en

espérant un maintien prolongé des propriétés (800°C - 900°C), l'évolution rapide de S et H suggère beaucoup de prudence concernant l'utilisation éventuelle d'une Mg-PSZ à des températures semblables; le choix d'un matériau parmi tous les candidats potentiels devrait être basé sur les résultats de vieillissements à des températures adéquates et montrant l'influence de tels processus sur les propriétés.

11.2 Propriétés mécaniques

Nous avons pu mettre en évidence le fait d'une augmentation de ténacité en fonction de l'avancée de la fissure pour les matériaux A, B et C dans tous les états ainsi que, d'une façon plus importante, dans le cas des matériaux E et F traités à 1100°C (l'état d'origine du matériau F résulte d'un traitement thermique à 1100°C). Pour ces derniers, la transformation de phase induite joue certainement un rôle important alors qu'elle est absente pour les premiers, leur comportement étant plutôt attribuable à des mécanismes tels microfissuration, bifurcation et déviation des fissures. Nous avons d'ailleurs montré que la bifurcation était présente dans le matériau F traité à 1100°C et qu'elle était, du moins en partie, responsable de l'augmentation d'énergie de rupture qui survient parallèlement à une diminution de ténacité.

Dans tous les cas, un traitement de 4 heures à 1450°C s'avère plus néfaste en ce qui concerne la contrainte de rupture qu'un vieillissement de même durée à 1100°C, ce dernier ayant des conséquences plus importantes pour S et H que pour E et F en raison de la rapidité de la décomposition eutectoïde.

Nous avons aussi pu observer la non-linéarité de la courbe force-déplacement des matériaux les plus tenaces (tels F-orig., E-1100, F-1100), qui est essentiellement absente chez ceux ayant une ténacité moindre, en accord avec des mesures récentes effectuées sur des PSZ diverses [339-342].

11.3 Résistance au choc thermique

Nous avons évalué le comportement des matériaux face au choc thermique, du point de vue de la résistance à l'endommagement, dans des conditions de transferts thermiques sévères. Nous avons pu vérifier que l'aptitude à résister à une telle sollicitation dépend de l'état dans lequel se trouve un matériau, état qui provient d'un traitement thermique donné. Une telle dépendance est démontrée dans le cas des céramiques et est reliée principalement à la stabilité des précipités. Par contre, on trouve peu d'information dans la littérature au sujet de la résistance au choc thermique des réfractaires de zircone destinés à la coulée continue des aciers.

On pourrait être tenté de croire que leur microstructure plus grossière par rapport aux céramiques leur garantit une résistance au choc thermique indépendante de leur histoire thermique. Or nous avons montré que la résistance résiduelle de ces matériaux était influencée par des traitements thermiques ayant pour conséquence la modification de la quantité relative des phases présentes; une meilleure résistance à l'endommagement est associée à un contenu monoclinique plus élevé.

Ces matériaux sont utilisés dans des conditions telles que la face chaude est à une température voisine de 1600°C. Le gradient thermique créé dans la pièce dépend de la géométrie et de la constitution

de celle-ci et en soumet les diverses parties à des intervalles de température donnés. Ainsi, une fraction du volume de la pièce sera à une température supérieure à 1400°C, dans le champ cubique-quadratique, alors qu'une autre sera à des températures subeutectoïdes, et ces parties subissent un traitement thermique pendant le temps que dure l'opération, dont l'issue est une modification des propriétés d'origine et une capacité différente à subir un choc thermique subséquent.

Nous avons aussi pu mettre en évidence l'existence d'un seuil concernant le paramètre R'''' associé aux céramiques (dont le R'''' est plus faible que pour A, B et C). Il apparaît en effet que dans les conditions d'essai prévalant dans notre étude, les matériaux ayant un R'''' inférieur à environ $0{,}11 \times 10^{-3}$ m perdent toute résistance lorsque soumis au choc thermique. De plus, nous avons fait ressortir le comportement du matériau A qui s'écarte de la tendance suivie par les autres quant à la relation entre la résistance résiduelle et le paramètre R''''. Nous avons observé un fait semblable lors d'une étude antérieure et les matériaux impliqués possèdent la contrainte de rupture la plus faible de leur groupe respectif. Les raisons de cette dérogation restent à préciser.

Mentionnons qu'en ce qui concerne le choc thermique, nous croyons que la sélection d'un matériau en vue d'un usage spécifique devrait être basée sur un essai reproduisant le plus fidèlement possible les conditions d'utilisation, en essai "arbitraire" pouvant donner une très mauvaise image d'un matériau tout à fait adéquat dans d'autres conditions.

11.4 Pressage isostatique à chaud

À notre connaissance, la littérature ne fait pas état de travaux concernant l'influence d'un pressage isostatique à chaud sur des matériaux semblables à C ou sur des Mg-PSZ telles que S. L'utilisation que nous avons fait de cette technique, quoique très limitée, nous a tout de même permis d'observer deux phénomènes intéressants. D'abord, un traitement HIP sur le matériau C, à température modérée (1300°C) est très efficace pour augmenter la contrainte de rupture. Nous avons aussi mis en évidence le fait qu'un tel traitement, à une température supérieure cette fois et sur une Mg-PSZ de densité initiale supérieure, pouvait avoir un effet contraire, tel que démontré par la diminution de la contrainte de rupture du matériau H par rapport à celle de S, dont l'état est identique à celui de H avant HIP. Des investigations supplémentaires seraient nécessaires pour expliquer clairement ce comportement.

En guise de conclusion générale, il ressort de ce travail que les propriétés des matériaux à base de zircone partiellement stabilisée, autant les matériaux à usage réfractaire dans le processus de coulée continue que les céramiques à microstructures optimisées, dépendent fortement de l'histoire thermique de ceux-ci. Dans le cas des matériaux de coulée continue, l'aptitude à résister à un choc thermique sera modifiée après utilisation, la constitution en phases ayant été altérée par le traitement thermique subi.

XII. RÉFÉRENCES

1- I. Elstner, P. Jeschke and H. Leistner, New Techniques in Continuous Casting and Slide Gates Using MgO-Stabilized Refractories, 1st International Symposium on Refractories, Tokyo, Japan, November 1-3, 1983, Technical Association of Refractories, Japan 1983, pp. 639-651.

2- R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe, Ceramic Steel?, Nature, 258 (12) (1975), pp. 703-704.

3- N. Claussen and M. Rühle, Design of Transformation-Toughened Ceramics, in: A.H. Heuer and L.W. Hobbs (Ed.), Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics, Vol. 3, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981, pp. 137-163.

4- A.G. Evans, D.B. Marshall and N.H. Burlingame, Transformation Toughening in Ceramics, as in ref. 3, pp. 202-216.

5- M.V. Swain and R.H. Hannink, R-Curve Behavior in Zirconia Ceramics, in: N. Claussen, M. Rüle and A.H. Heuer (Ed.), Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics, Vol. 12, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1984, pp. 225-239.

6- F.F. Lange, Transformation Toughning: Thermodynamic Approach to Phase Retention and Toughning, in: R.C. Bradt, A.G. Evans, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange (Ed.), Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 6: Measurements, Transformations and High-Temperature Fracture, Plenum Press, New York, 1983, pp. 255-274.